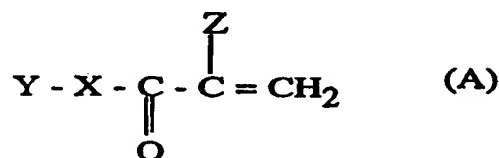




DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C07D 339/00, 337/02, 337/16, 339/04, 339/08, 341/00, 339/06, C08F 220/38, G02B 1/04	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 98/35955 (43) Date de publication internationale: 20 août 1998 (20.08.98)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR98/00254 (22) Date de dépôt international: 10 février 1998 (10.02.98) (30) Données relatives à la priorité: 97/01687 13 février 1997 (13.02.97) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): ES-SILOR INTERNATIONAL - COMPAGNIE GENERALE D'OPTIQUE [FR/FR]; 147, rue de Paris, F-94227 Charenton (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): CAYE, Florence [FR/FR]; 5, boulevard de Lorraine, F-57500 Saint Avold (FR). SINDT, Michèle [FR/FR]; 14, rue de la Gare, F-57420 Verny (FR). PAQUER, Daniel [FR/FR]; 2, rue d'Anvers, F-54500 Vandoeuvre (FR). JURY, Dorothee [FR/FR]; Chemin de Sambillot, F-38121 Chonas-l'Amballan (FR). SCHNEIDER, Michel [FR/FR]; 17, rue de Lardemelle, F-57050 Le Ban-Saint-Martin (FR). MIELOSZYNSKI, Jean-Luc [FR/FR]; 30, rue des Varaines, F-57130 Ars-sur-Moselle (FR).	(74) Mandataire: BUREAU D.A. CASALONGA JOSSE; 8, avenue Percier, F-75008 Paris (FR). (81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, GW, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>	
(54) Title: NOVEL (THIO)(METH)ACRYLATE MONOMERS, INTERMEDIATE COMPOUNDS FOR THE SYNTHESIS OF THESE MONOMERS, POLYMERISABLE COMPOSITIONS AND RESULTING POLYMERS AND OPTICAL AND OPHTHALMOLOGIC APPLICATIONS THEREOF (54) Titre: NOUVEAUX MONOMERES (THIO)(METH)ACRYLATES, COMPOSES INTERMEDIAIRES POUR LA SYNTHÈSE DE CES MONOMERES, COMPOSITIONS POLYMERISABLES ET POLYMERES OBTENUS ET LEURS APPLICATIONS OPTIQUES ET OPHTALMIQUES (57) Abstract The invention concerns novel monomers of formula A: (A) in which: Z represents H or CH ₃ and X represents O or S, and Y is a heterocyclic compound consisting of hydrogen, carbon and sulphur atoms, having 5 to 8 chains and at least two intracyclic sulphur atoms. The invention is useful for making waveguides, optical fibres and spectacle lenses. (57) Abrégé Les nouveaux monomères répondent à la formule (A) dans laquelle Z représente H ou CH ₃ et X représente O ou S, et Y est un hétérocycle constitué d'atomes d'hydrogène, carbone et soufre, ayant 5 à 8 chaînons et au moins deux atomes de soufre intracycliques. Application: à la fabrication de guides d'ondes, fibres optiques, verres de lunettes.		



UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

Nouveaux monomères (thio)(méth)acrylates, composés intermédiaires pour la synthèse de ces monomères, compositions polymérisables et polymères obtenus et leurs applications optiques et ophtalmiques.

La présente invention concerne, d'une manière générale, de nouveaux monomères (thio)(méth)acrylates, de préférence mono(thio)(méth)acrylates, utiles pour la formulation de compositions polymérisables conduisant à des homopolymères et copolymères transparents appropriés pour des applications optiques et ophtalmiques.

Les compositions polymérisables, selon l'invention, permettent la fabrication d'objets moulés en polymère transparent, de préférence thermoplastique, par polymérisation dans des moules ou par moulage par injection.

Les polymères transparents obtenus, qui ont des indices de réfraction de valeur moyenne à élevée, 1,54 ou plus, conviennent particulièrement pour des applications optiques et ophtalmiques.

Parmi les applications optiques des polymères, selon l'invention, on peut citer les guides d'onde et les fibres optiques.

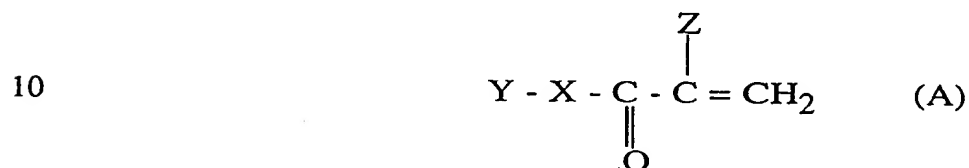
Parmi les applications ophtalmiques de ces polymères, on peut citer les verres de lunettes et les lentilles de contact.

De manière générale, les nouveaux monomères, selon la présente invention, sont des monomères fonctionnels de type mono(thio)(méth)acrylates ou mono- et di- (méth)acrylates porteurs d'un hétérocycle constitué d'atomes d'hydrogène, carbone et soufre, ayant 5 à 8 chaînons et au moins deux atomes de soufre intracycliques. De préférence, l'hétérocycle comporte 6 ou 7 chaînons, mieux 6 chaînons. De préférence, également, le nombre d'atomes de soufre intracycliques est 2 ou 3. L'hétérocycle peut éventuellement être condensé avec un cycle aromatique ou polycyclanique en C₅-C₈, substitué ou non, de préférence un cycle en C₆-C₇.

Lorsque l'hétérocyclique des monomères fonctionnels selon l'invention comporte 2 atomes de soufre intracycliques, de préférence ces atomes de soufre intracycliques sont en position 1-3 ou 1-4 de

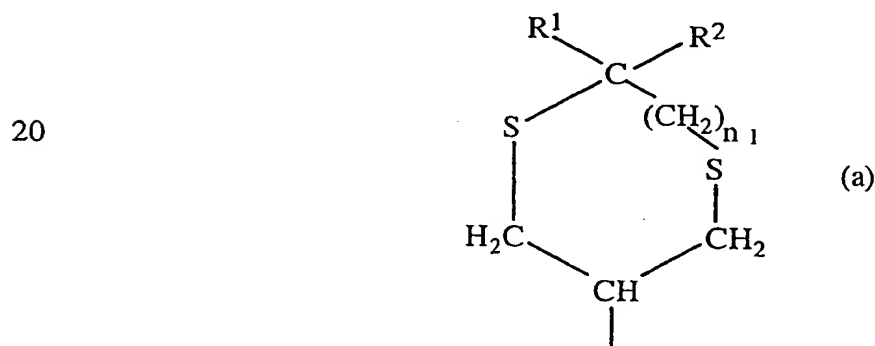
l'hétérocycle. Le monomère est également de préférence, selon l'invention, un monomère thio(méth)acrylate. Enfin, les monomères selon l'invention ont des masses molaires de préférence comprises entre 150 et 400, de préférence 150 et 350, et mieux encore, entre 200 et 300.

Plus particulièrement, les nouveaux monomères fonctionnels selon l'invention répondent à la formule :



dans laquelle Z représente H ou CH₃ (préférentiellement CH₃) et X représente O ou S, et

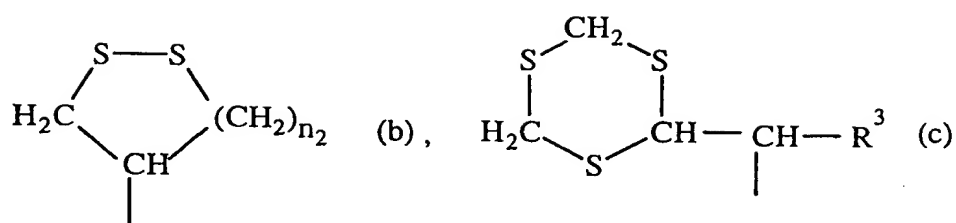
- lorsque X représente S, Y représente un radical de formule :



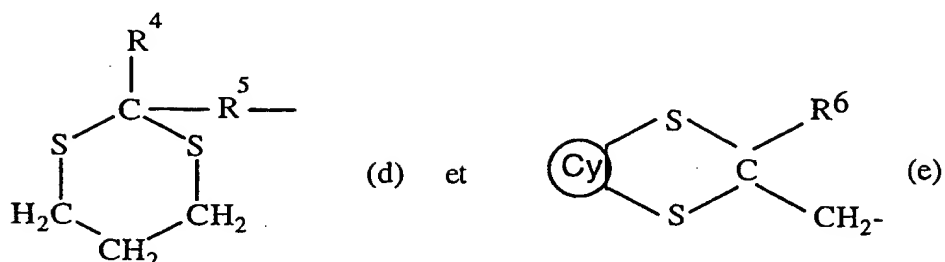
où R¹ et R² sont choisis parmi H, les radicaux alkyle, de préférence les radicaux alkyle en C₁-C₄, et mieux le radical CH₃, ou encore R¹ et R² forment conjointement un radical (CH₂)₅, et n₁ est un entier de 0 à 2 inclus, et

- lorsque X représente O, Y représente le radical (a) défini ci-dessus ou un radical choisi parmi les radicaux de formules :

5



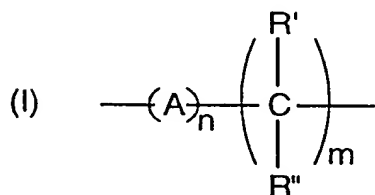
10



15

dans lesquelles n_2 est égal à 1 ou 2, R^3 représente H ou un radical alkyle, de préférence un radical alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$ et mieux le radical CH_3 , R^4 représente H ou un radical alkyle, de préférence un radical alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$, et mieux le radical CH_3 ou C_2H_5 , et R^5 est un radical divalent choisi parmi les groupements de formules suivantes :

20



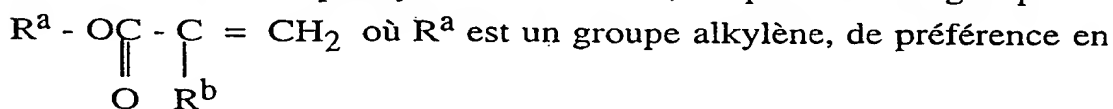
25

dans laquelle :

A désigne un groupe aryle, préférentiellement en $\text{C}_6\text{-C}_{12}$, et mieux un groupe phényle ou un groupe alkyle préférentiellement en $\text{C}_1\text{-C}_6$,

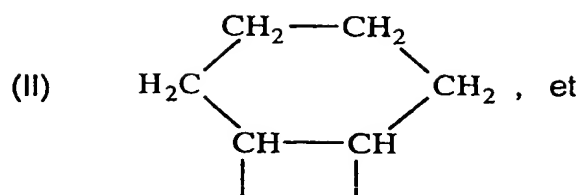
30

R' , R'' désignent indépendamment l'un de l'autre H, un groupe alkyle, préférentiellement un groupe alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_6$, aryle, préférentiellement phényle, ou l'un de R' , R'' peut être un groupe



$\text{C}_1\text{-C}_6$, en particulier un groupe $-\text{CH}_2-$, et R^b est H ou CH_3 ,

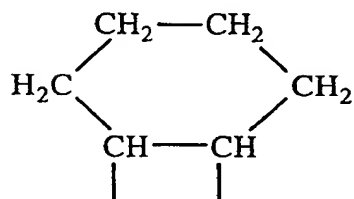
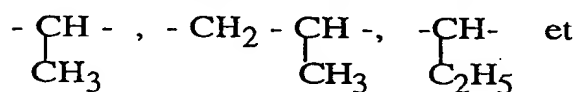
n prend les valeurs 0 ou 1 et $0 \leq m$ (entier ≤ 4), et



R_6 désigne H ou CH_3 , et

Cy désigne un noyau aryle substitué ou non, de préférence un noyau phényle, tolyle ou norbornyle.

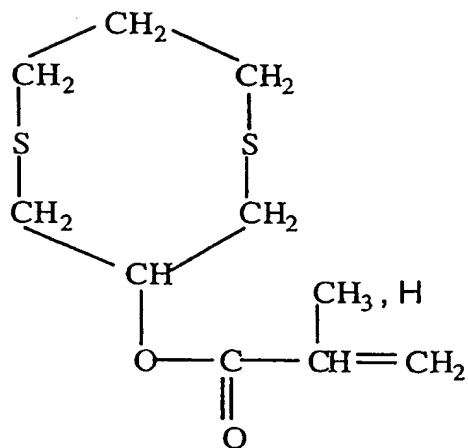
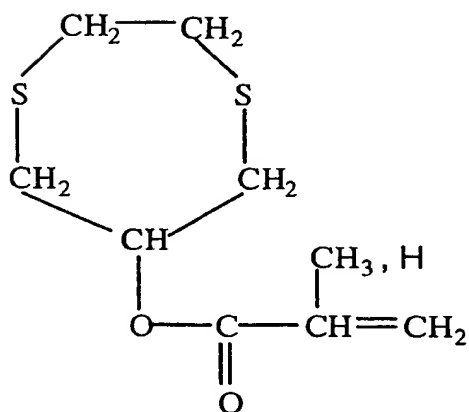
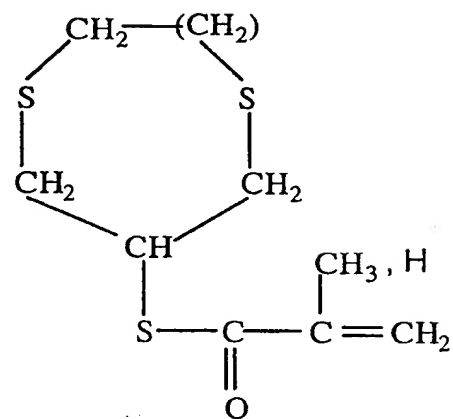
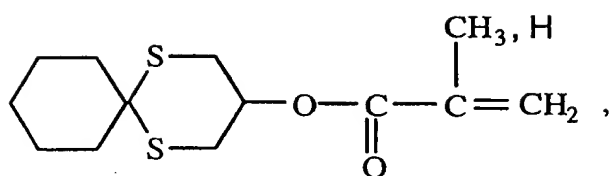
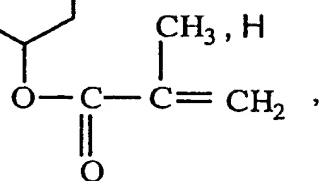
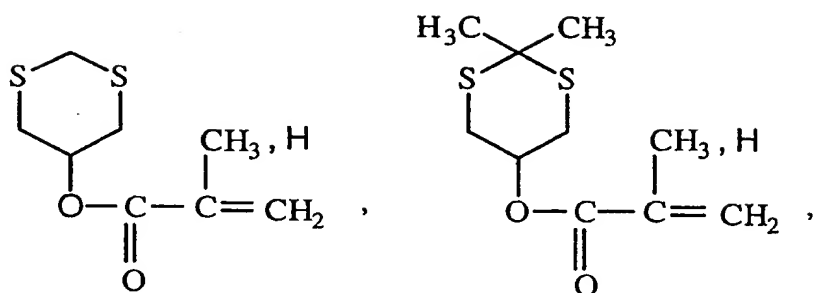
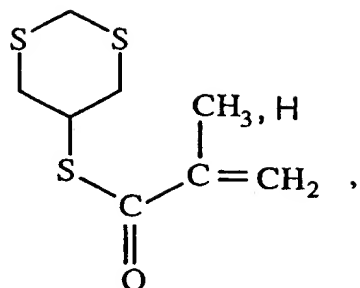
De préférence, R^5 est un radical divalent choisi parmi :

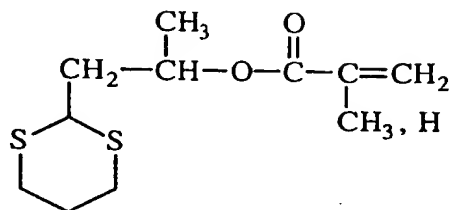
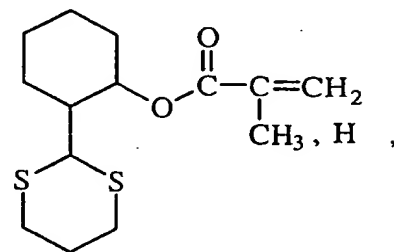
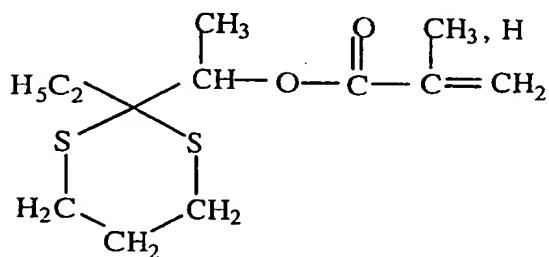
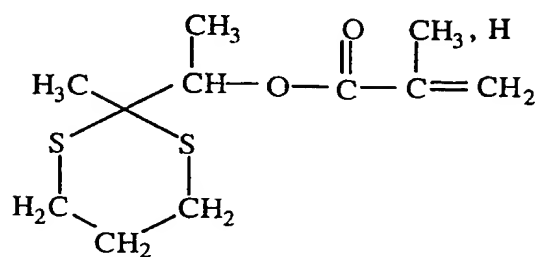
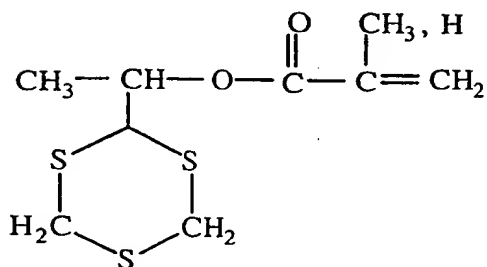
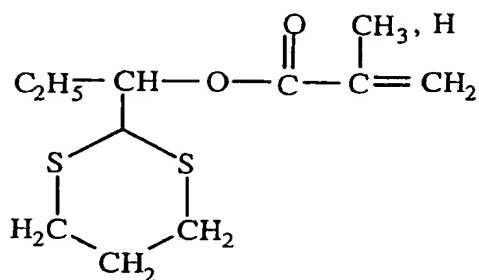
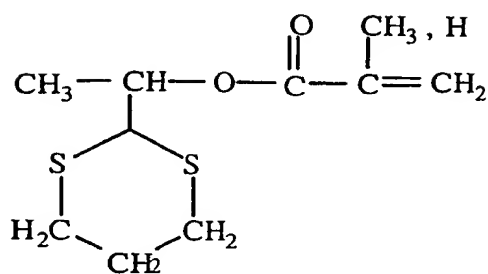
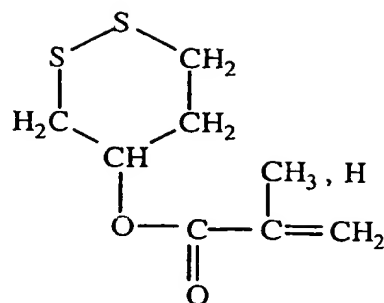
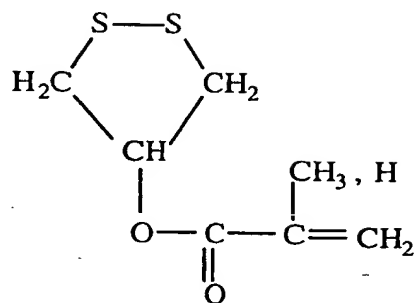


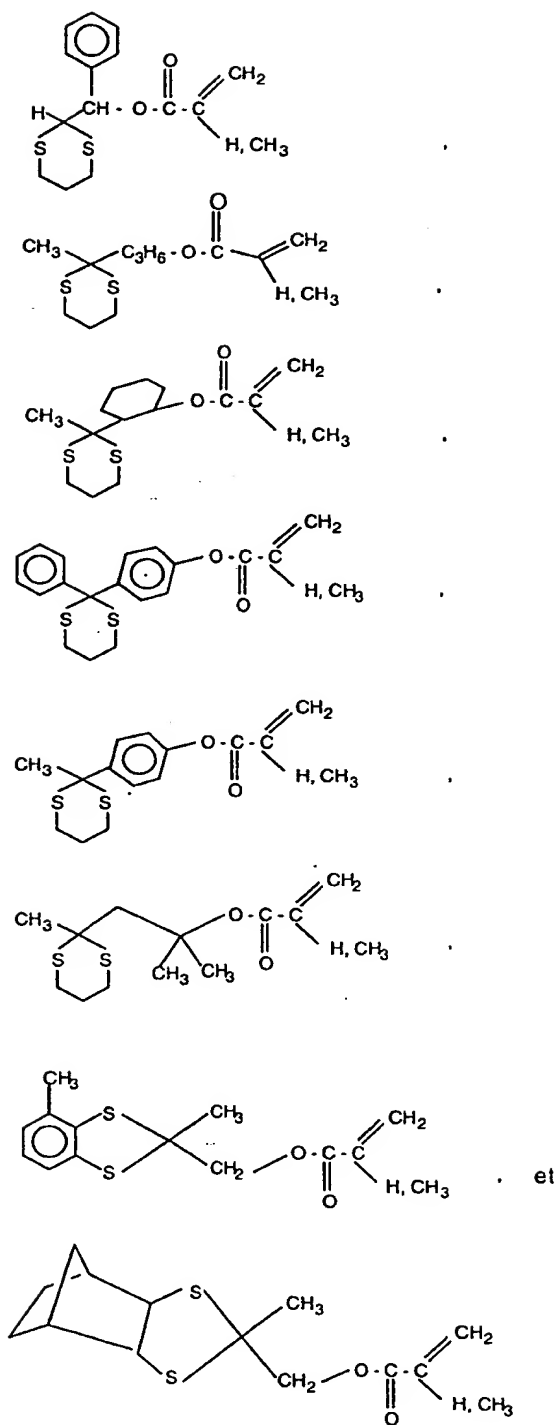
Les monomères selon l'invention, particulièrement recommandés, sont les monomères thio(méth)acrylates répondant à la formule (A) ci-dessus dans laquelle X représente un atome de soufre et Y est un radical de formule (a).

Les monomères, selon l'invention, peuvent être préparés par divers procédés de synthèse connus.

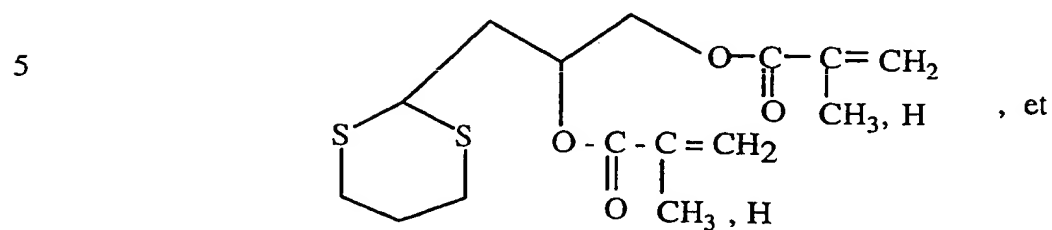
Parmi les monomères mono(thio)(méth)acryliques préférés, selon l'invention, on peut citer les monomères de formules :







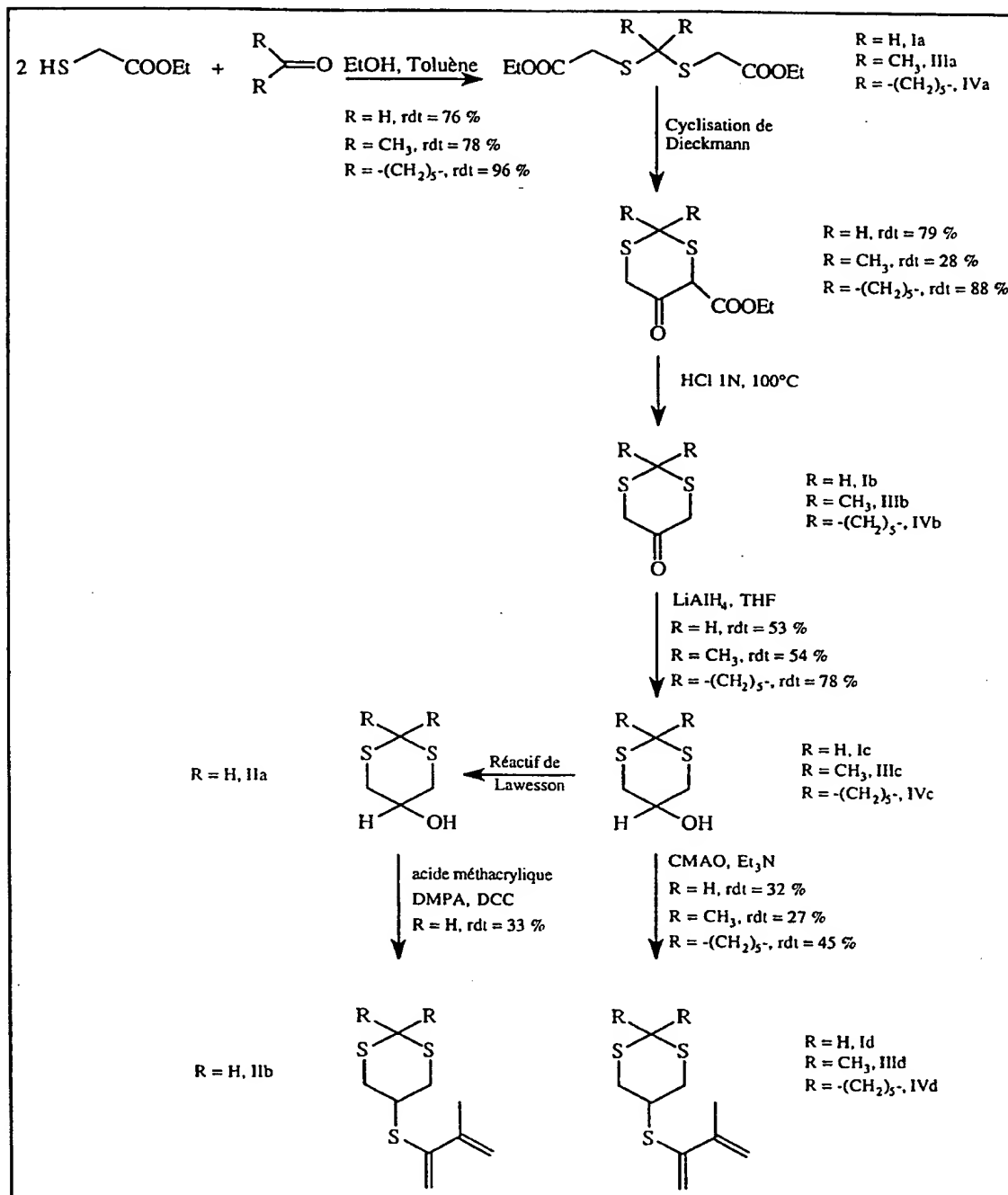
Parmi les monomères di(méth)acryliques préférés selon l'invention, on peut citer les monomères de formules :



10 en particulier le diméthacrylate.

La suite de la description donne différents exemples de synthèse des monomères selon l'invention.

I. Synthèse de cycles soufrés par réaction de Dieckmann



CMAO = chlorure de méthacryloyle.

DMPA = diméthylaminopyridine.

DCC = dicyclohexylcarbodiimide.

I.1 Synthèse des diesters Ia, IIIa, IVa

Dans un tricol de 250 ml, équipé d'un réfrigérant, on introduit 0,2 mole de mercaptoacétate d'éthyle (2 éq.) dans 30 ml de toluène, et 1 ml d'acide sulfurique concentré.

Le mélange réactionnel est porté à une température de 80°C, puis on additionne goutte à goutte, soit 0,1 mole de formaldéhyde en solution à 36% dans l'eau (stabilisé au méthanol) dans le cas de la préparation du composé Ia, soit 0,1 mole d'acétone ou cyclohexanone dans le cas des composés IIIa et IVa.

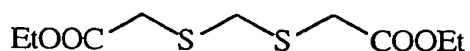
A l'issue de cette addition, on porte le mélange réactionnel à 100°C pendant 2 heures. Puis l'agitation est maintenue pendant une nuit à température ambiante.

Le mélange réactionnel est concentré sous pression réduite. Le résidu est repris avec du dichlorométhane, lavé successivement avec une solution d'hydroxyde de sodium à 5% puis avec de l'eau.

La phase organique est séchée sur sulfate de sodium, filtrée puis concentrée sous pression réduite.

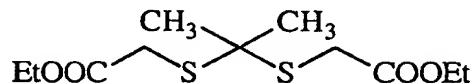
Le produit ainsi obtenu est purifié par distillation sous pression réduite.

Ia : diéthyl 3,5-dithiaheptane 1,7-dicarboxylate



Rdt = 76%.

Point d'ébullition = 126°C/0,1 mmHg.

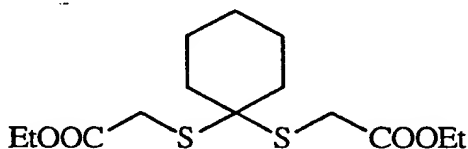
IIIa : diéthyl 3,5-dithia(4-diméthyl)heptane 1,7-dicarboxylate

5

Rdt = 78%.

Point d'ébullition = 131°C/0,1 mmHg.

10

IVa : diéthyl 3,5-dithia(4-cyclohexyl)heptane 1,7-dicarboxylate

15

Rdt = 96%.

Point d'ébullition = 165°C/0,3 mmHg.

I.2 Cyclisation de Dieckmann : utilisation de méthylate de sodium dans l'éther

20

0,1 mole (2 éq.) de méthylate de sodium fraîchement préparé est mise en suspension dans 70 ml d'éther anhydre; à température ambiante, on additionne goutte à goutte 0,05 mole (1 éq.) de diester dissout dans 20 ml d'éther anhydre. Puis le mélange réactionnel est agité pendant dix heures à reflux. On laisse revenir à température ambiante, puis on verse le mélange réactionnel dans un mélange eau-glace-acide acétique.

25

La phase aqueuse est extraite avec deux fois 60 ml d'éther. Les phases étherées sont lavées avec une solution diluée d'hydrogéné-carbonate de sodium puis à l'eau.

30

La phase organique est séchée sur sulfate de sodium, et concentrée sous pression réduite.

Les β -cétoesters ainsi obtenus sont utilisés brut dans la suite de la synthèse.

I.3 Décarboxylation de β -cétoesters en milieu acide chlorhydrique.

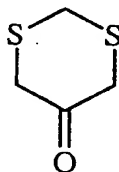
Dans un ballon équipé d'un réfrigérant, on introduit 0,05 mole de β -cétoester et 120 ml d'une solution d'acide chlorhydrique 1N. On porte le mélange réactionnel à 100°C pendant 20 heures minimum. Le mélange réactionnel est repris avec 100 ml d'acétate d'éthyle. La phase aqueuse est neutralisée avec une solution d'hydroxyde de sodium jusqu'à pH 5.

La phase organique est ensuite lavée successivement à l'eau puis avec une solution saturée de chlorure de sodium.

La phase organique est séchée sur sulfate de sodium puis concentrée sous pression réduite.

Les thiacycloalcan 3-ones ainsi obtenues seront purifiées par chromatographie sur gel de silice.

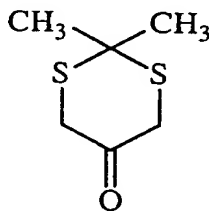
Ib : 1,3-dithiacyclohexan 5-one



Rdt = 79% concerne les deux étapes précédentes.

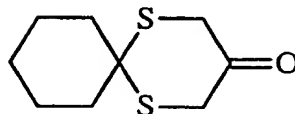
Point de fusion = 101°C.

IIIb : 2-diméthyl 1,3-dithiacyclohexan 5-one



Rdt = 28% concerne les deux étapes précédentes.

Eluant de purification : 9% acétate d'éthyle/91% éther de pétrole.

IV b : 2-cyclohexyl 1,3-dithiacyclohexan 5-one

5

Rdt = 88% concerne les deux étapes précédentes.

Eluant de purification : 10% acétate d'éthyle/90% éther de pétrole.

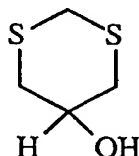
I.4 Réduction d'une cétone par LiAlH₄ dans THF

10 Dans un tricol muni d'un réfrigérant, d'une agitation et d'une ampoule à brome, on introduit 0,05 mole (1 éq.) d'hydrure de lithium et d'aluminium en suspension dans 20 ml de tétrahydrofurane anhydre sous atmosphère d'azote.

15 On ajoute alors goutte à goutte 0,05 mole (1 éq.) de la cétone obtenue à l'étape I.3, dissoute dans 10 ml de tétrahydrofurane, à température ambiante.

Après addition, on porte le mélange réactionnel à reflux pendant 12 heures. Puis on laisse la solution revenir à température ambiante. Le mélange réactionnel est refroidi à 0°C pour être hydrolysé avec 20 ml d'eau.

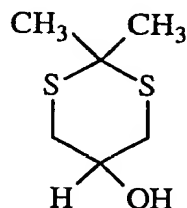
20 La solution est alors versée dans 60 ml d'une solution d'acide sulfurique à 10%. La phase organique est séparée, et la phase aqueuse est extraite avec trois fois 60 ml d'éther. Les phases éthérées combinées, sont lavées successivement avec 50 ml d'eau et 50 ml d'une solution saturée d'hydrogénocarbonate de sodium, puis séchées sur sulfate de sodium et concentrées sous pression réduite.

Ic : 1,3-dithiacyclohexan 5-ol

30

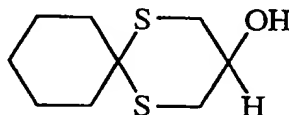
Rdt = 53%.

Eluant de purification : 20% acétate d'éthyle/80% éther de pétrole.

IIIc : 2-diméthyl 1,3-dithiacyclohexan 5-ol

Rdt = 54%.

Eluant de purification : % acétate d'éthyle/% éther de pétrole.

IVc : 2-cyclohexyl 1,3-dithiacyclohexan 5-ol

Rdt = 78%.

Eluant de purification : % acétate d'éthyle/% éther de pétrole.

I.5 Synthèse de mercaptans à partir d'alcools : utilisation du réactif de Lawesson

Sous atmosphère d'azote, on introduit 20 mmoles (1 éq.) d'alcool obtenu à l'étape précédente, dissous dans 60 ml de toluène ainsi que 11 mmoles (0,55 éq.) de réactif de Lawesson.

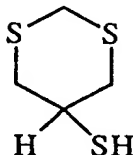
Le mélange réactionnel est porté à reflux pendant un temps variable selon le substrat.

Le suivi réactionnel s'effectue par chromatographie sur couche mince.

Après disparition de l'alcool, le mélange réactionnel est repris avec 100 ml d'eau et extrait avec deux fois 50 ml de dichlorométhane.

Les phases organiques combinées sont séchées sur sulfate de sodium, puis concentrées sous pression réduite.

Les mercaptans ainsi obtenus sont utilisés bruts dans la suite de la synthèse.

IIa : 1,3-dithiacyclohexan 5-thiol**I.6 Condensation du CMAO sur un alcool**

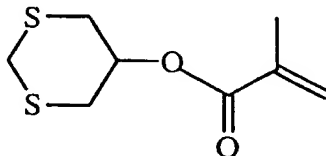
Dans un tricol muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre et d'une agitation magnétique, on introduit 0,05 mole (1 éq.) d'alcool obtenu à l'étape I.4, 0,05 mole (1 éq.) de triéthylamine et 800 ppm d'éther monométhylique de l'hydroquinone (EMHQ) dans 300 ml de chloroforme. Le mélange réactionnel est refroidi à 0°C; puis on additionne goutte à goutte 0,055 mole (1 éq.) de chlorure de méthacryloyle en solution dans 20 ml de chloroforme, tout en maintenant la température à 0°C.

Après retour à température ambiante, on laisse agiter pendant 48 heures.

On acidifie le mélange réactionnel avec 50 ml d'une solution d'acide sulfurique 6N, et on extrait à l'éther. La phase organique est lavée successivement avec une solution d'hydrogénocarbonate de sodium à 10% puis avec une solution saturée en chlorure de sodium.

La phase étherée est séchée sur sulfate de sodium et le solvant est évaporé.

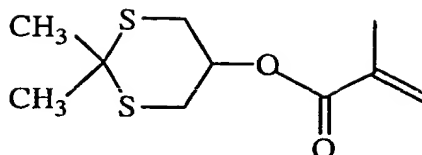
Les composés méthacryliques ainsi obtenus sont purifiés par chromatographie sur gel de silice.

Id

Rdt = 32%.

Eluant de purification : 1% acétate d'éthyle/99% éther de pétrole.

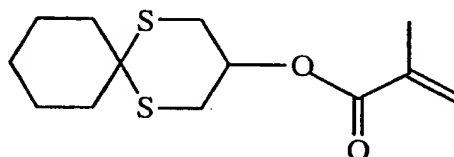
IIIa



Rdt = 27%.

Eluant de purification : 2% acétate d'éthyle/98% éther de pétrole.

IVa



Rdt = 45%.

Eluant de purification : 1% acétate d'éthyle/99% éther de pétrole.

I.7 Obtention de thioester méthacrylique par réaction d'un mercaptan sur l'acide méthacrylique en présence de dicyclohexylecarbodiimide et diméthylaminopyridine.

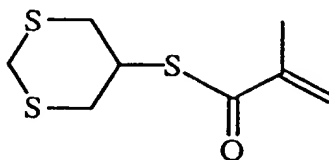
Dans un tricol de 250 ml, on introduit 65 mmoles d'acide méthacrylique et 800 ppm d'EMHQ dans 70 ml de dichlorométhane sous agitation. A température ambiante, on additionne goutte à goutte 32,5 mmoles de mercaptan obtenu à l'étape I.5 et 650 mg de diméthylaminopyridine (DMAP) (quantité catalytique 5% en masse par rapport à l'acide). Le mélange réactionnel est alors refroidi à 0°C et on ajoute 65 mmoles de dicyclohexylecarbodiimide (DCC). L'agitation est maintenue à 0°C pendant cinq minutes, puis pendant cinq heures à température ambiante.

Le mélange réactionnel est filtré pour éliminer la dicyclohexylurée formée.

Le filtrat est repris avec du dichlorométhane, la phase organique est lavée successivement avec une solution 0,5 N d'acide chlo-

rhydrique puis avec une solution 0,5 N d'hydroxyde de sodium. La phase organique est séchée, filtrée et concentrée sous pression réduite.

Le thioester méthacrylique ainsi obtenu est purifié par chromatographie sur gel de silice.

IIb

Rdt = 33%.

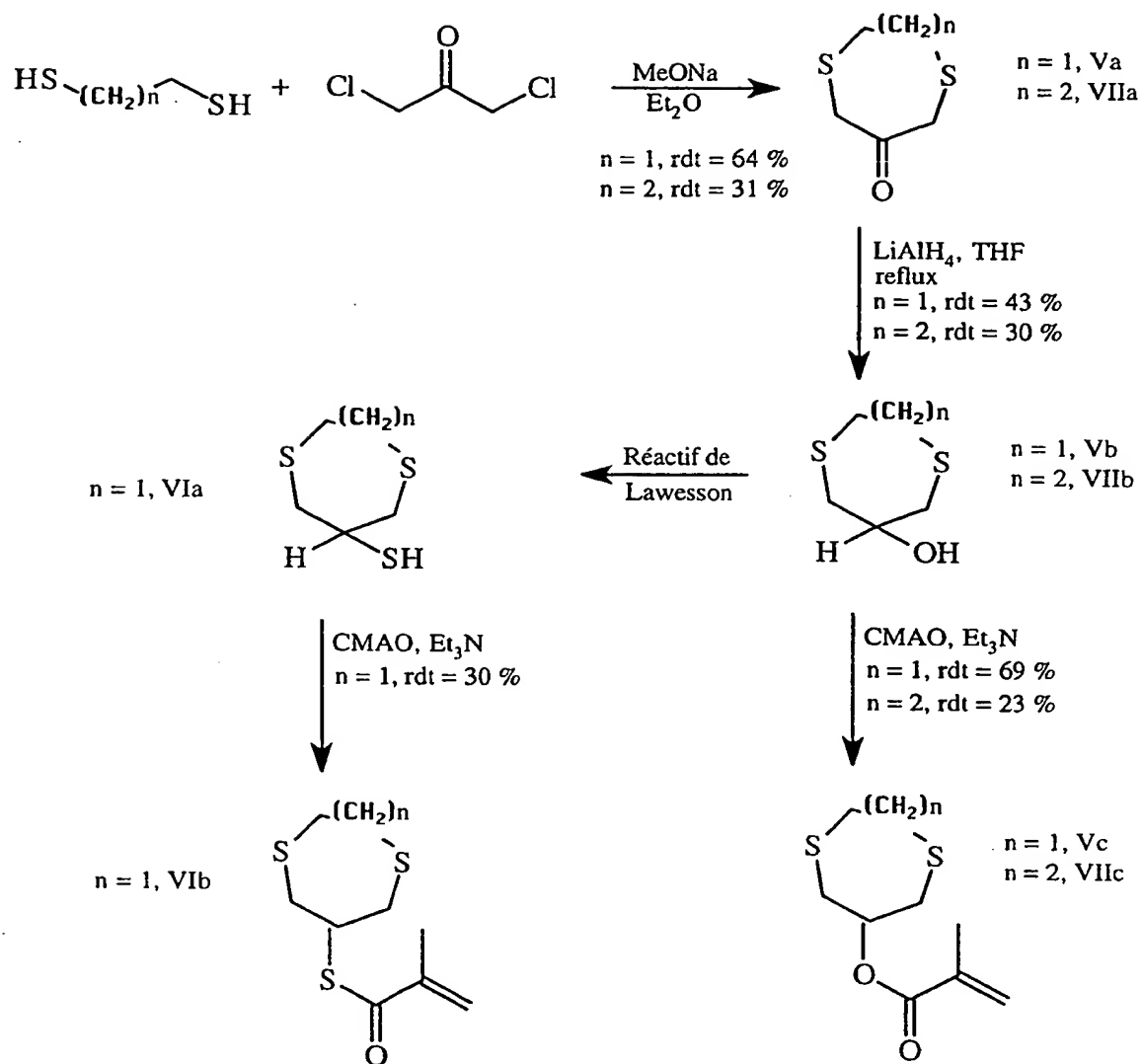
Eluant de purification : 2% acétate d'éthyle/98% éther de pétrole.

II. Préparation de cycles soufrés par réaction de cyclisation intermoléculaire

Cette méthode de cyclisation permet d'aboutir à une série de monomères méthacryliques de dithiacycloalcanes selon le schéma ci-dessous.

Les différentes étapes de cette synthèse sont :

- la condensation d'un dimercaptan sur la dichloroacétone,
- la réduction par l'hydruire de lithium et d'aluminium dans le tétrahydrofurane, et
- la condensation du chlorure de méthacryloyle sur l'alcool précédemment obtenu.



MODES OPERATOIRES

II.1 Condensation de la dichloroacétone sur un dimercaptan

5 0,1 mole (2 éq.) de méthylate de sodium fraîchement préparé est dissoute dans 20 ml de méthanol anhydre sous agitation, puis on additionne à température ambiante 0,05 mole (1 éq.) du dimercaptan.

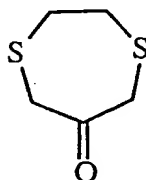
Parallèlement, on prépare une solution de 0,05 mole (1 éq.) de 1,3-dichloroacétone dissoute dans environ 25 ml d'éther anhydre.

10 Dans un tricol, on additionne simultanément ces deux solutions sous agitation, à température ambiante et sous atmosphère d'azote sur une période de quatre heures environ.

15 A la fin de l'addition, le mélange réactionnel est versé dans un mélange eau-glace-éther contenant 10 ml d'une solution d'hydroxyde de sodium à 10%.

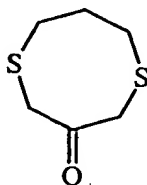
20 La phase aqueuse est extraite avec trois fois 40 ml d'éther. Le précipité blanc de polymère est décanté. Les phases organiques sont combinées, séchées sur sulfate de sodium et concentrées sous pression réduite.

Va : 1,4-dithiacycloheptan 6-one



25 Rdt = 64%.

Eluant de purification : 5% acétate d'éthyle/95% d'éther de pétrole.

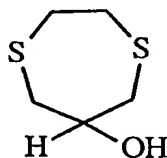
VIIa : 1,5-dithiacyclooctan-7-one

Rdt = 31%.

Eluant de purification : 5% acétate d'éthyle/95% d'éther de pétrole.

II.2 Réduction par LiAlH₄ dans le THF

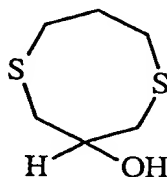
Le mode opératoire est le même que celui de l'étape I.4 ci-dessus.

Vb : 1,4-dithiacycloheptan 6-ol

Rdt = 43%.

F = 65°C.

Eluant de purification : 15% acétate d'éthyle/85% éther de pétrole.

VIIb : 1,5-dithiacyclooctan 7-ol

Rdt = 30%.

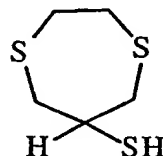
Eluant de purification : 10% acétate d'éthyle/90% éther de pétrole.

II.3 Synthèse de mercaptans à partir d'alcools : utilisation du réactif de Lawesson

Le mode opératoire est le même que celui de l'étape I.5 ci-dessus.

Via : 1,4-dithiacycloheptan 6-thiol

5

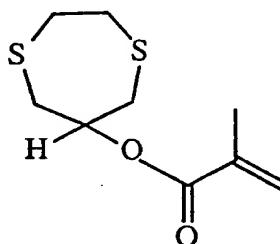
**II.4 Condensation du CMAO sur un alcool**

10

Le mode opératoire est le même que celui de l'étape I.6 ci-dessus.

Vc

15



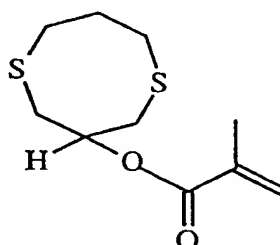
Rdt = 69%.

20

Eluant de purification : 5% acétate d'éthyle/95% éther de pétrole.

VIIc

25



Rdt = 23%.

30

Eluant de purification : 2% acétate d'éthyle/98% éther de pétrole.

II.5 Réaction du CMAO sur un mercaptan en présence d'une base tertiaire

35

Dans un réacteur muni d'un thermomètre, d'une ampoule à brome et sous atmosphère d'azote, on introduit 55 mmoles de CMAO dilué

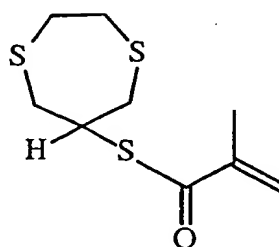
dans 25 ml de solvant (acétonitrile, acétone ou toluène) auquel on ajoute 800 ppm d'EMHQ. On refroidit le mélange réactionnel à -10°C , et on ajoute goutte à goutte le mélange : mercaptan de l'étape II.3 (50 mmoles)/triéthylamine (55 mmoles) dilué dans 10 ml de solvant.

5 L'agitation est maintenue à la même température pendant cinq heures.

Après filtration du sel formé, le solvant est éliminé. Le résidu est repris au dichlorométhane, et lavé avec une solution d'hydroxyde de sodium 0,5 N; la phase organique est séchée sur sulfate de sodium et concentrée sous pression réduite.

10 Les thioesters méthacryliques ainsi obtenus sont purifiés par chromatographie sur gel de silice.

VIb



20 Rdt = 30%.

Eluant de purification : 1% acétate d'éthyle/99% éther de pétrole.

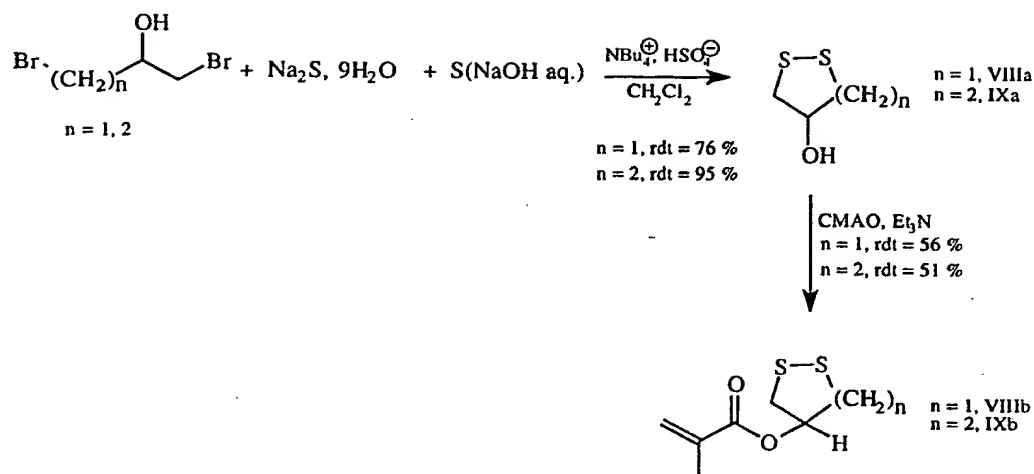
III. Préparation de cycles soufrés contenant le motif S-S

25 Les différentes étapes de cette synthèse sont :

- le traitement d'un dérivé dihalogéné par le disulfure de sodium (Na_2S_2) permet l'obtention du disulfure cyclique. Cette méthode utilise une réaction en catalyse par transfert de phase,

- puis la condensation du chlorure de méthacryloyle sur l'alcool précédemment obtenu.

5



10

MODES OPERATOIRES

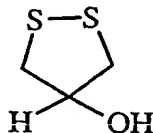
15

III.1 Préparation des alcools VIIIa et IXa

Dans un tricol muni d'un thermomètre et d'un réfrigérant, on dissout 1/4 de mole de $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, dans 100 ml d'eau en portant cette solution à 40°C. On ajoute alors 3 pastilles de soude, puis du soufre, de manière à obtenir le système Na_2S_2 désiré (8 g, 1/4 mole pour $n=2$).

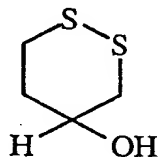
On laisse revenir à température ambiante, puis on ajoute 1/4 mole de dérivé dibromé dans 100 ml de dichlorométhane. Le tétrabutylammonium hydrogénosulfate (catalyseur de transfert de phase) est alors additionné (5% en mole par rapport au dérivé halogéné).

Cette solution est portée à reflux pendant une heure sous agitation, puis on laisse revenir à température ambiante pendant une heure. La phase organique est reprise avec du dichlorométhane, puis lavée à l'eau, et enfin séchée sur sulfate de sodium. Le solvant est alors évaporé sous pression réduite. Le cycle ainsi obtenu est purifié par chromatographie sur gel de silice.

VIIIa : 1,2-dithiacyclopentan 4-ol

Rdt = 77%.

Eluant de purification : 20% acétate d'éthyle/80% éther de pétrole.

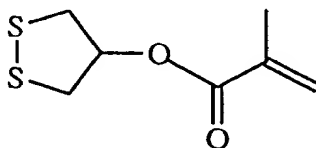
IXa : 1,2-dithiacyclohexan 4-ol

Rdt = 95%.

Eluant de purification : 20% acétate d'éthyle/80% éther de pétrole.

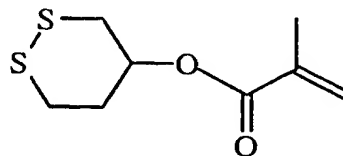
III.3 Réaction d'addition du CMAO sur un alcool

Le mode opératoire est le même que celui de l'étape I.6 ci-dessus.

VIIIb

Rdt = 56%.

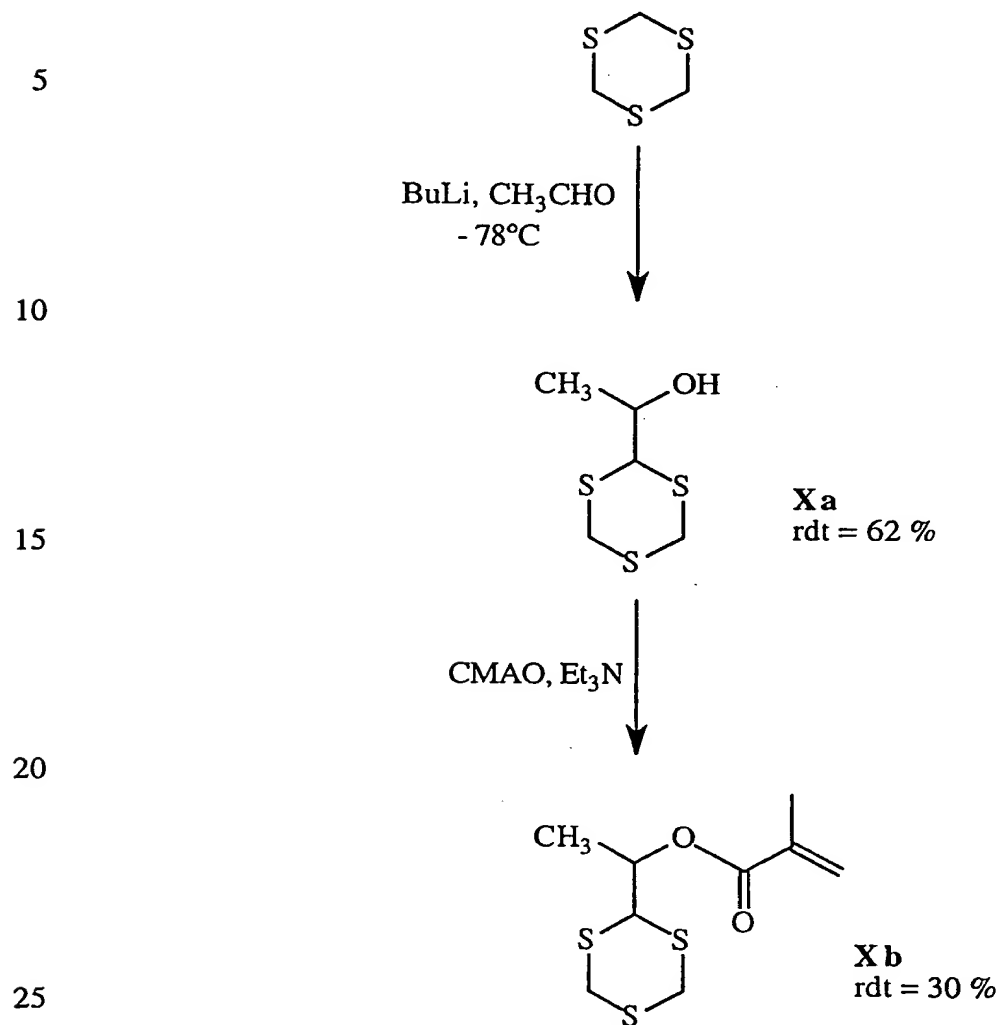
Eluant de purification : 2% acétate d'éthyle/98% éther de pétrole.

IXb

Rdt = 50%.

Eluant de purification : 2% acétate d'éthyle/98% éther de pétrole.

IV. Synthèse d'un monomère méthacrylique dérivé du trithiane



MODES OPERATOIRES

30

IV.1 Réaction d'addition d'un électrophile sur le trithiane

Dans un tricol, et sous atmosphère d'azote, on introduit 5 g (36 mmoles) de trithiane en solution dans 70 ml de tétrahydrofurane anhydre. Le mélange réactionnel est refroidi à -30°C, température à

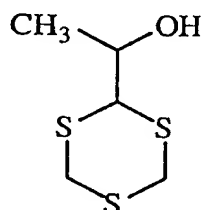
laquelle on additionne lentement, 1,05 éq. de nBuLi (1,6M en solution dans l'hexane). Cette étape est exothermique et le mélange réactionnel prend une coloration jaune.

5 La température est maintenue entre -25 et -15°C pendant deux heures et trente minutes. A l'issue de cette période, le trithiane doit être entièrement dissout. Enfin, le mélange réactionnel est refroidi à -70°C, puis l'aldéhyde en solution dans le tétrahydrofuranne est additionné goutte à goutte à l'aide d'une seringue. Le mélange réactionnel est agité pendant une nuit à une température comprise
10 entre 0 et 25°C.

L'agitation est maintenue encore pendant une heure à température ambiante et le mélange réactionnel est versé dans un mélange H₂O/CCl₄. La phase aqueuse est extraite trois fois avec du tétrachlorure de carbone. On rassemble les phases organiques et le
15 trithiane en suspension est filtré. La phase organique est lavée trois fois avec de l'eau pui séchée, filtrée et concentrée sous pression réduite.

Xa

20

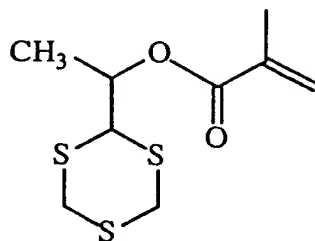


25

Rdt = 62%.

IV.2 Condensation du CMAO sur l'alcool du trithiane

Le mode opératoire est le même que celui de l'étape I.6 ci-dessus.

Xb

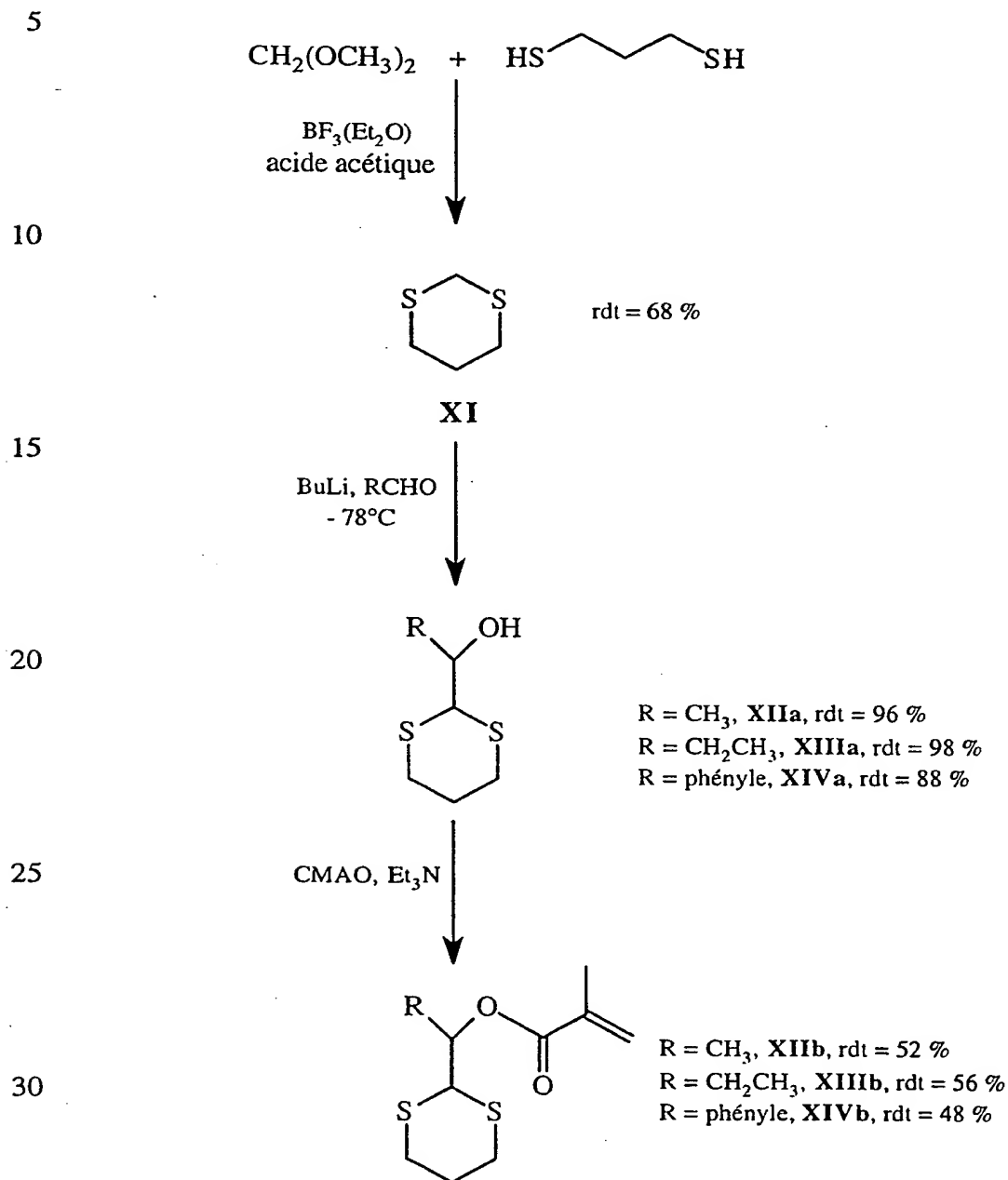
5

Rdt = 30%.

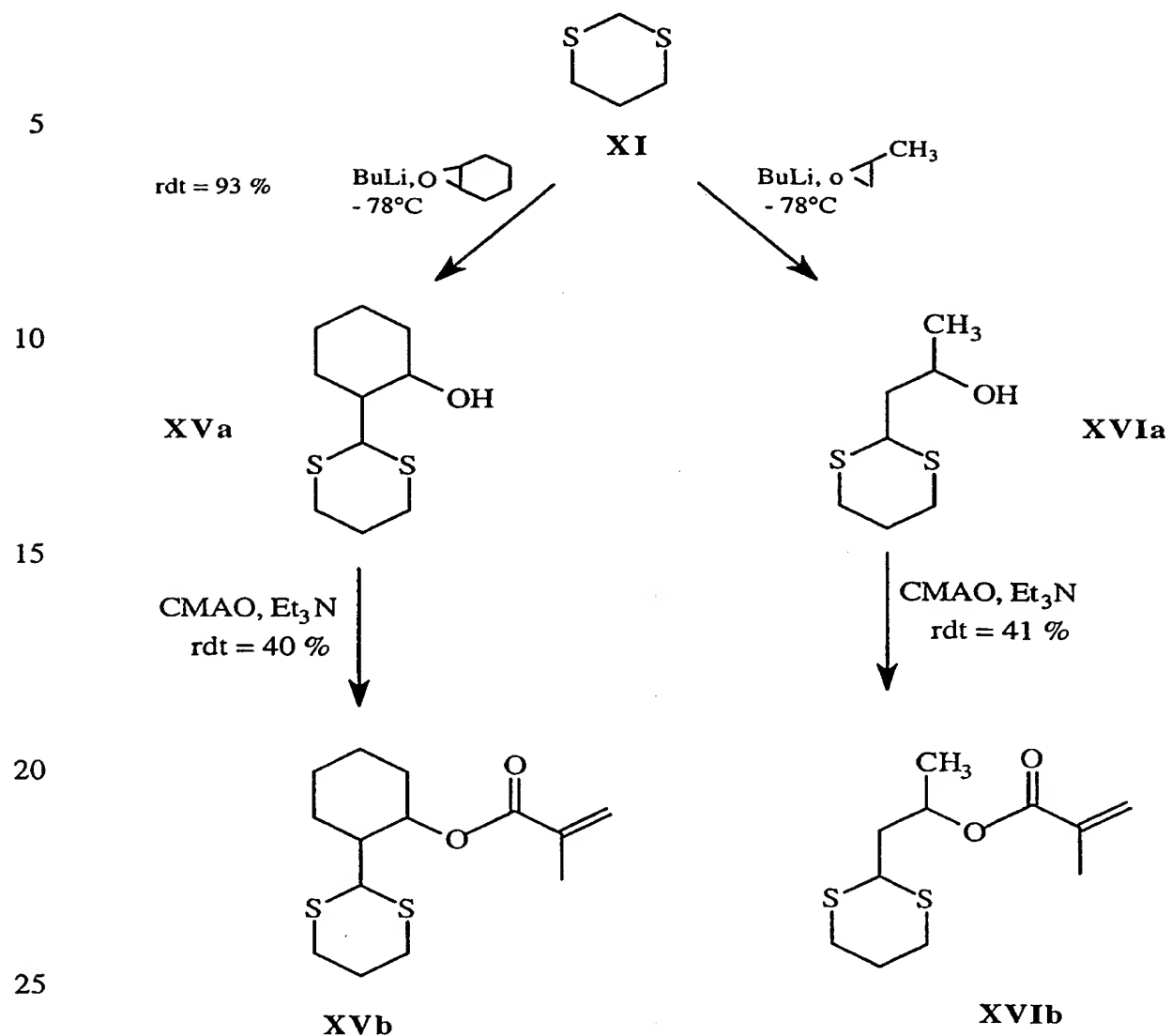
10 Eluant de purification : 2% acétate d'éthyle/98% éther de pétrole.

V. Synthèse de monomères méthacryliques dérivés du dithiane

Premier schéma de synthèse



Second schéma de synthèse



MODES OPERATOIRES

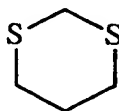
V.1 Synthèse du dithiane

Dans un tricol, muni d'un réfrigérant, d'une agitation magnétique et d'une ampoule à brome, on introduit 36 ml de BF₃ étherate, 72 ml d'acide acétique glacial dans 120 ml de chloroforme. Le mélange

réactionnel est porté à reflux, puis on additionne goutte à goutte le mélange : 30 ml (0,3 mole) de propanedithiol, 29 ml de diméthoxyméthane (0,33 mole) en solution dans 450 ml de chloroforme. L'addition s'effectue lentement sur une période de huit heures. On
5 laisse remonter à température ambiante, puis le mélange réactionnel est lavé successivement avec quatre fois 80 ml d'eau, deux fois 120 ml d'une solution d'hydroxyde de potassium à 10% et à nouveau avec deux fois 80 ml d'eau. La phase organique est séchée sur sulfate de sodium, filtrée, puis le solvant est évaporé sous pression réduite.

10 Le résidu solide est repris avec 60 ml de méthanol, et chauffé au point d'ébullition du méthanol. On effectue une filtration à chaud, on laisse remonter à température ambiante et enfin, on garde cette solution à -20°C pendant une nuit. Les cristaux blancs de dithiane sont récupérés par filtration et séchés.

15 **XI : 1,3-dithiane**



20 Rdt = 68%.

Point de fusion = 55°C.

V.2 Réaction d'addition d'un électrophile sur le 1,3-dithiane

25 Dans un tricol, et sous atmosphère d'azote, on introduit 5 g (41,6 mmoles) de dithiane en solution dans 80 ml de tétrahydrofurane anhydre.

Le mélange réactionnel est refroidi à -40°C, température à laquelle on additionne goutte à goutte 27,3 ml (43,68 mmoles, 1,05
30 éq.) de nBuLi (1,6M en solution dans l'hexane). Le milieu réactionnel est ensuite agité pendant deux heures à une température comprise entre -20 et -40°C. A l'issue de cette période, on refroidit à -70°C pour additionner lentement l'électrophile (aldéhyde ou époxyde) en solution dans un minimum de tétrahydrofurane.

35 Dans le cas d'un aldéhyde, la réaction est instantanée. Dans le cas

d'un époxyde, la réaction est suivie par chromatographie sur couche mince.

Une fois la réaction terminée, le mélange réactionnel est hydrolysé lentement à froid avec de l'eau.

5 La phase aqueuse est extraite trois fois avec de l'éther.

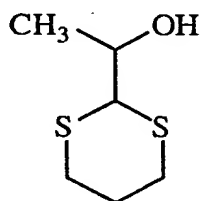
Les phases organiques sont combinées, lavées trois fois avec de l'eau, puis avec une solution saturée en chlorure de sodium.

Les phases organiques sont séchées sur sulfate de sodium, puis le solvant est évaporé sous pression réduite.

10 Le produit ainsi obtenu est purifié par chromatographie sur gel de silice.

Electrophile : acétaldéhyde

XIIa

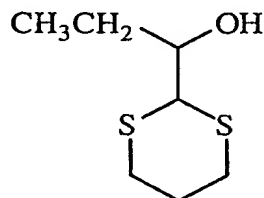


20 Rdt = 96%.

Eluant de purification : 10% acétate d'éthyle/90% éther de pétrole.

Electrophile : propionaldéhyde

XIIIa



30 Rdt = 98%.

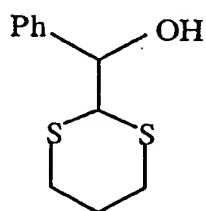
Eluant de purification : 10% acétate d'éthyle/90% éther de pétrole.

Electrophile : benzaldéhyde

2-(hydroxyphénylméthyl) 1,3-dithiane

XIVa

5



10

Rdt = 88%.

F = 73°C

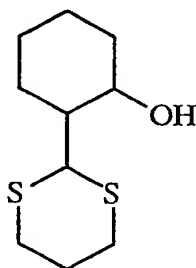
Eluant de purification : 12% acétate d'éthyle/88% éther de pétrole.

15

Electrophile : oxyde de cyclohexène

XVa

20



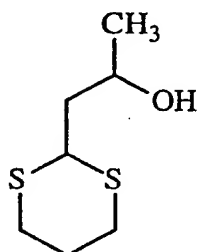
25

Rdt = 93%.

Eluant de purification : 10% acétate d'éthyle/90% éther de pétrole.

Electrophile : oxyde de propylène

XVIa



5

10

Rdt = 72%.

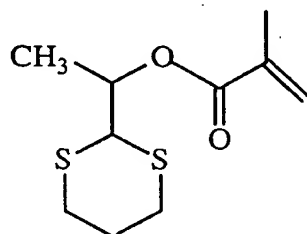
Eluant de purification : 11% acétate d'éthyle/89% éther de pétrole.

V.3 Condensation du CMAO sur l'alcool

15

Le mode opératoire est le même que celui de l'étape I.6 ci-dessus.

XIIb



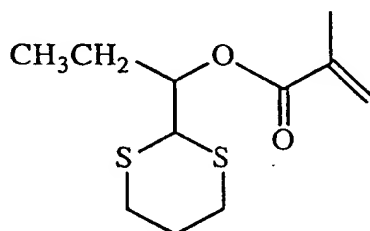
20

Rdt = 52%.

Eluant de purification : 2% acétate d'éthyle/98% éther de pétrole.

25

XIIIb



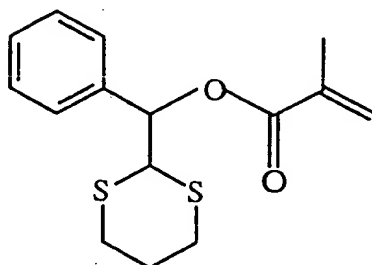
30

Rdt = 56%.

Eluant de purification : 3% acétate d'éthyle/97% éther de pétrole.

2-(méthacrylate de phénylméthyl)-1,3-dithiane**XIVb**

5



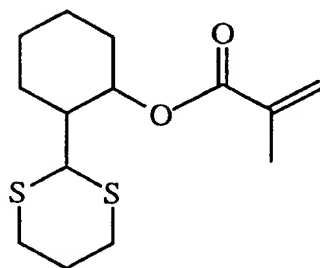
10

Rdt = 48%.

F = 97°C

Eluant de purification : 5% acétate d'éthyle/95% éther de pétrole.

15

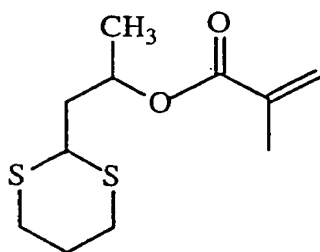
XVb

20

Rdt = 40%.

Eluant de purification : 2% acétate d'éthyle/98% éther de pétrole.

25

XVIb

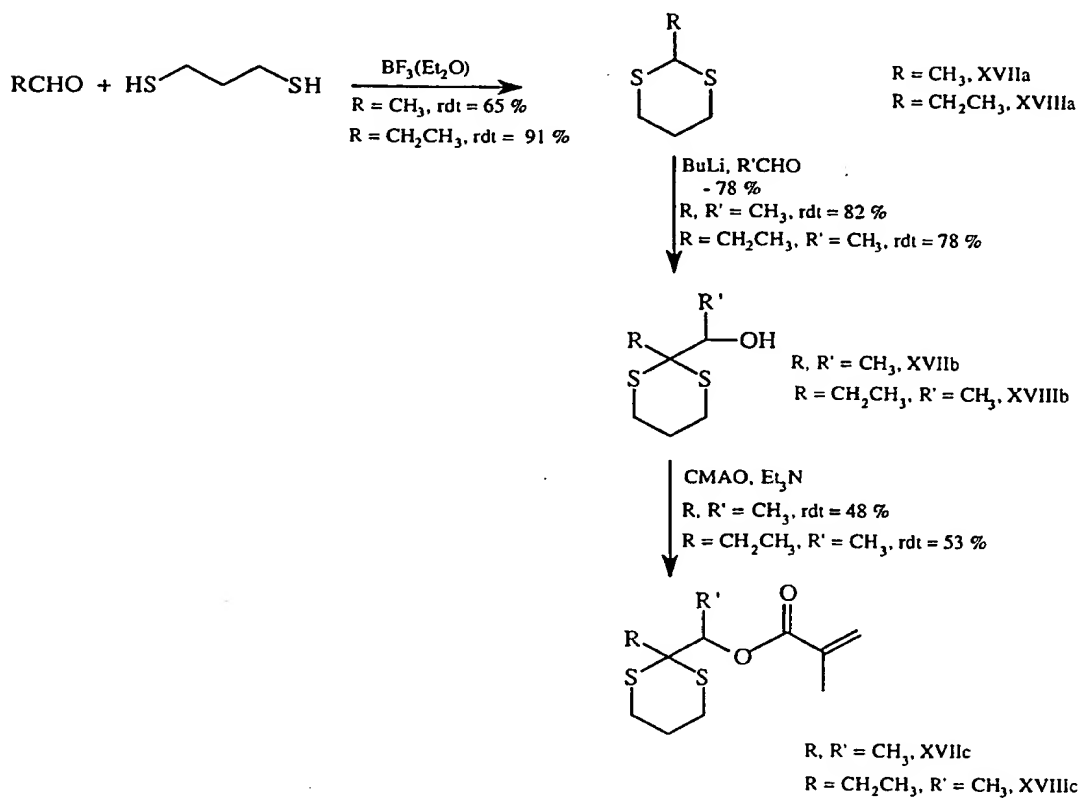
30

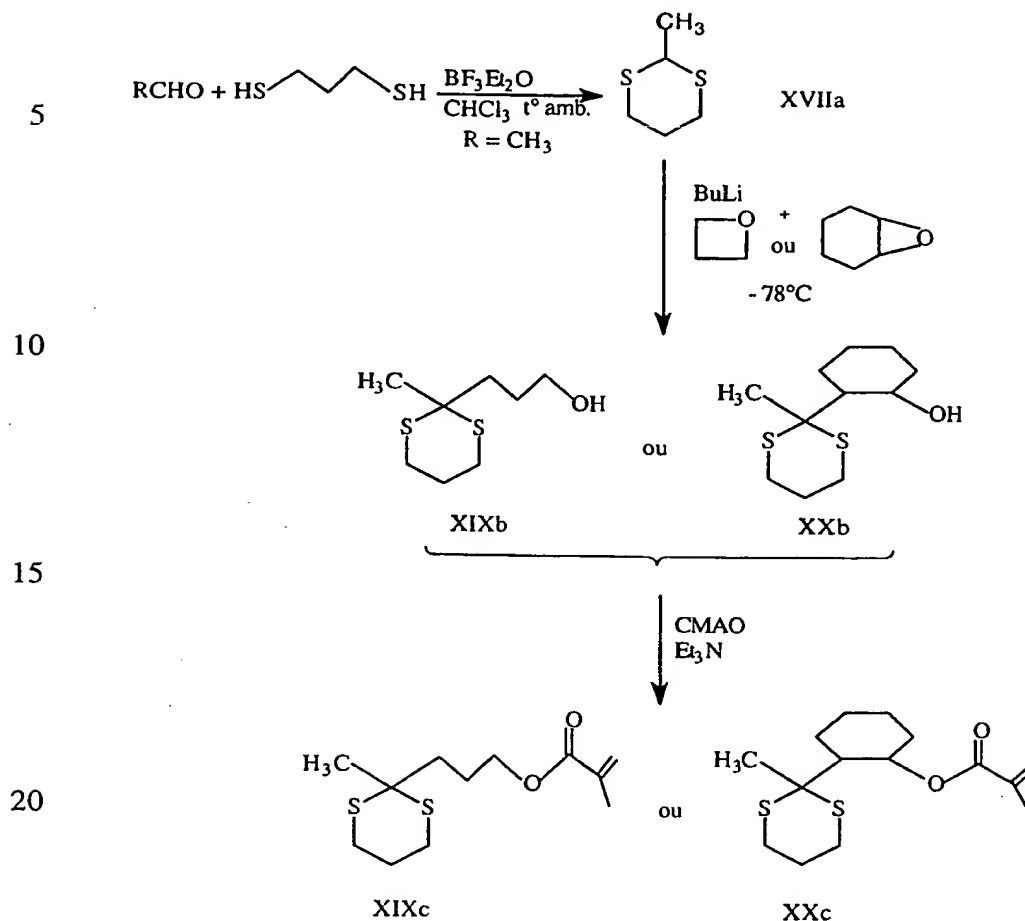
Rdt = 41%.

Eluant de purification : 3% acétate d'éthyle/97% éther de pétrole.

VI. Synthèse de monomères méthacryliques dérivés d'alkyl dithiane

1ère voie de synthèse



2ème voie de synthèseVI.1 Préparation du 2-méthyl 1,3-dithiane et du 2-éthyl 1,3-dithiane

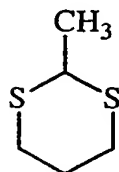
Dans un tricol, on introduit 5 g (46,2 mmoles) de 1,3-propane-dithiol, et 46,2 mmoles d'aldéhyde (acétaldéhyde ou propionaldéhyde) dans 60 ml de chloroforme. Cette solution est agitée pendant une heure à une température de -20°C . Ensuite, on additionne lentement 46,2 mmoles de BF_3 étherate, et on laisse remonter à température ambiante pendant quinze heures.

Le mélange réactionnel est lavé trois fois à l'eau, puis avec une solution d'hydroxyde de potassium à 10%. La phase organique est séchée sur sulfate de sodium, filtrée puis concentrée sous pression

réduite.

XVIIa : 2-méthyl 1,3-dithiane

5



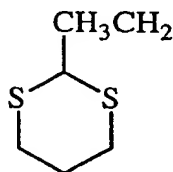
10

Rdt = 85%.

Eluant de purification : 3% acétate d'éthyle/97% éther de pétrole.

XVIIIa : 2-éthyl 1,3-dithiane

15



20

Rdt = 81%.

Eluant de purification : 2% acétate d'éthyle/98% éther de pétrole.

VI.2 Addition d'un électrophile sur l'alkyl dithiane

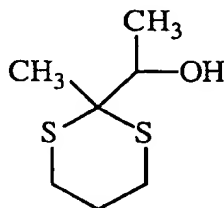
25

Le mode opératoire est le même que celui de l'étape V.2 ci-dessus.

Electrophile acétaldéhyde

XVIIb

30



35

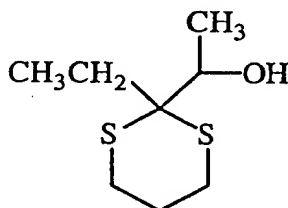
Rdt = 82%.

Eluant de purification : 9% acétate d'éthyle/81% éther de pétrole.

Electrophile acétaldéhyde

XVIIIb

5



10

Rdt = 78%.

Eluant de purification : 9% acétate d'éthyle/91% éther de pétrole.

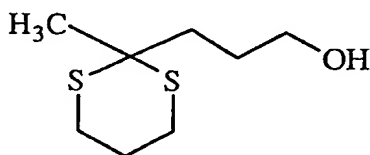
15

Electrophile : oxétane (oxyde de triméthylène)

2-méthyl, 2-(3'-hydroxypropyl-1')-1,3-dithiane

XIXb

20



Rdt = 71%.

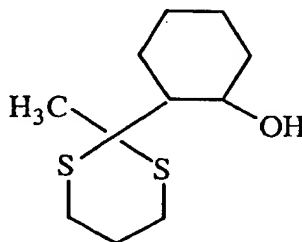
25

Electrophile : oxyde de cyclohexène

2-méthyl, 2-(2'-hydroxycyclohexyl-1') 1,3-dithiane

XXb

30



35

Rdt = 89%.

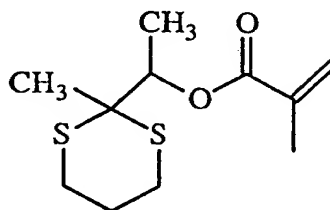
VI.3 Addition du CMAO sur un alcool

Le mode opératoire est le même que celui de l'étape I.6 ci-dessus.

5

XVIIc

10



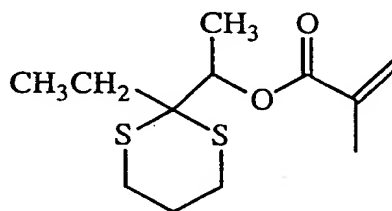
Rdt = 48%.

Eluant de purification : 1% acétate d'éthyle/99% éther de pétrole.

15

XVIIIc

20



Rdt = 53%.

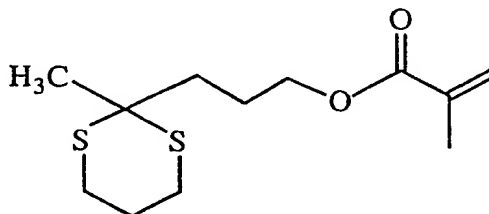
Eluant de purification : 4% acétate d'éthyle/96% éther de pétrole.

25

2-méthyl, 2-(3'-méthacrylate de propyl-1')-1,3-dithiane

XIXc

30



Rdt = 71%.

$n_D^{20} = 1,5268$

D

$v_D = 39,9$

5

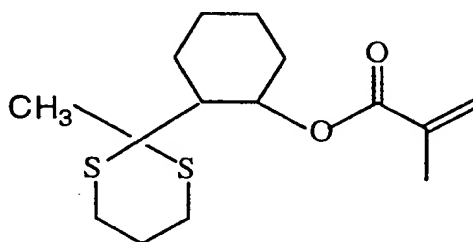
Eluant de purification : 5% acétate d'éthyle/95% éther de pétrole.

2-méthyl, 2-(2'-méthacrylate de cyclohexyl-1')-1,3-dithiane

10

XXc

15



Rdt = 14%.

$n_D^{20} = 1,5425$

20

D

$v_D = 41,7$

Eluant de purification : 4% acétate d'éthyle/96% éther de pétrole.

25

Les propriétés optiques des monomères synthétisés ci-dessus ont été évaluées par mesure de leur indice de réfraction et de leur nombre d'ABBE. Les différents résultats sont indiqués dans le tableau I ci-dessous.

TABLEAU I

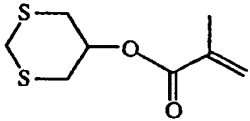
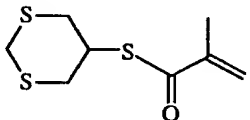
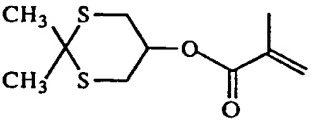
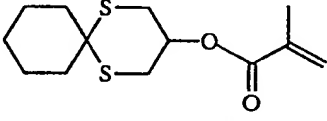
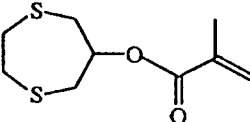
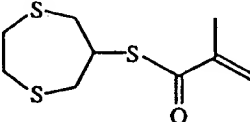
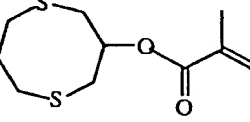
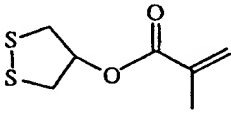
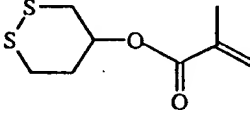
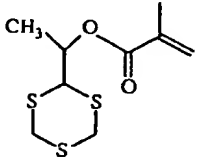
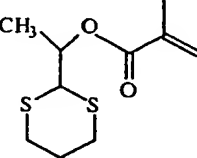
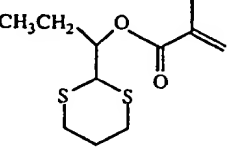
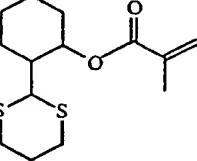
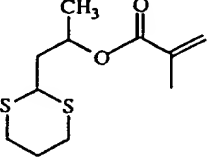
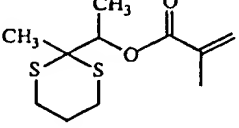
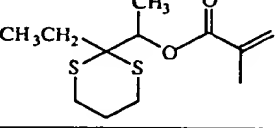
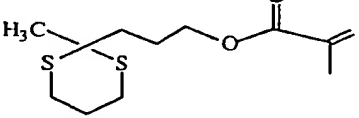
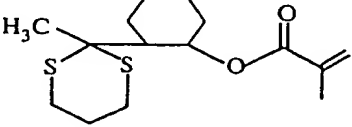
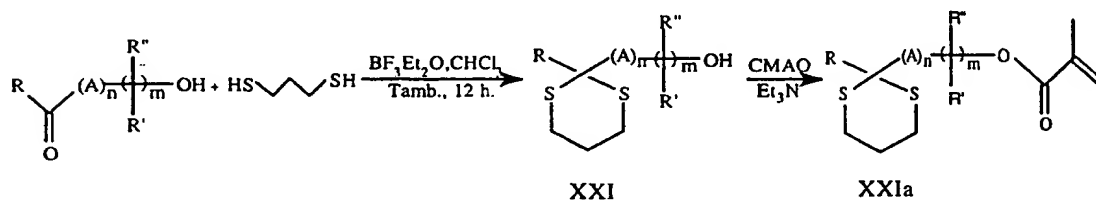
Produits formule brute	Produits numéro	n_D^{20}	v_D
	Id	1,5509	37,0
	IIb	1,5960	31,6
	IIIId	1,5215	
	IVd	1,5462	40,1
	Vc	1,5447	39,5
	VIb	1,5923	33,9
	VIIc	1,5393	38,8
	VIIIb	1,5163	38,0
	IXb	1,5419	36,0

TABLEAU I (SUITE)

	Xb	1,5690	36,9
	XIIb	1,5330	44,2
	XIIIb	1,5202	39,5
	XVb	1,5288	40,2
	XVIb	1,5280	40,0
	XVIIc	1,5300	39,2
	XVIIIc	1,5273	40,5
	XIXc	1,5268	39,9
	XXc	1,5425	41,7

VII. Synthèse de dérivés du 1,3-dithioacétals à partir d'hydroxy-cétones.

Schéma récapitulatif



A = CH₂, Ph

n = 0, 1

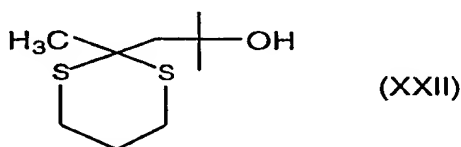
R', R'', R = H, CH₃, Ph

VII - 1 Synthèse de 1,3-dithioacétals cycliques par réaction d'addition d'un dimercaptan sur une cétone.

Dans un tricol, on introduit 46,2 mmoles de propanedithiol et 46,2 mmoles d'hydroxycétone dans 60 ml de chloroforme. Cette solution est agitée pendant 1 heure à une température de -20°C. Ensuite, on additionne lentement 46,2 mmoles de trifluorure de bore étherate, et on laisse remonter à température ambiante pendant 12 heures.

Le mélange réactionnel est lavé trois fois à l'eau, puis avec une solution d'hydroxyde de potassium à 10%. La phase organique est séchée sur sulfate de sodium, filtrée, puis concentrée sous pression réduite. Dans le cas d'hydroxyphénylcétones, la phase organique ne subira aucun lavage basique. Les produits ainsi obtenus sont purifiés par chromatographie sur gel de silice.

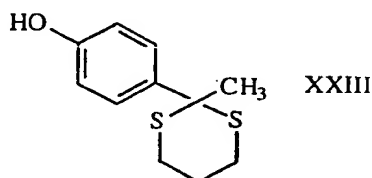
2-méthyl, 2-(2'-méthyl, 2'-hydroxypropyl-1')-1,3-dithiane



Rdt = 98%.

2-méthyl, 2-(4'-hydroxyphényl-1')-1,3-dithiane

5

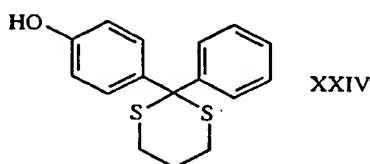


Rdt = 98%.

10

2-phényl-2-(4'-hydroxyphényl-1')-1,3-dithiane

15



Rdt = 95%

20

VII - 2 Synthèse d'esters méthacryliques par condensation du chlorure de méthacryloyle sur un alcool

25

Dans un tricol muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre et d'une agitation magnétique, on introduit 50 mmoles (1 éq.) d'alcool, 50 mmoles (1 éq.) de triéthylamine et 800 ppm d'EMHQ dans 30 ml de chloroforme. Le mélange réactionnel est refroidi à 0°C; puis on additionne goutte à goutte 55 mmoles (1,1 éq.) de chlorure de méthacryloyle en solution dans 20 ml de chloroforme, tout en maintenant la température à 0°C. Après retour à température ambiante, on laisse agiter pendant 48 heures.

30

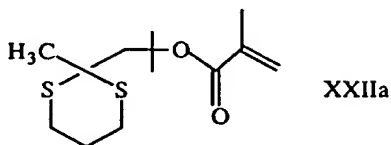
On acidifie le mélange réactionnel avec 50 ml d'une solution d'acide sulfurique 6N, et on extrait à l'éther. La phase organique est lavée successivement avec une solution d'hydrogénocarbonate de sodium à 10%, puis avec une solution saturée en chlorure de sodium. La phase étherée est séchée sur sulfate de sodium, et le solvant est évaporé. Les composés méthacryliques ainsi obtenus sont purifiés par

35

chromatographie sur gel de silice.

2-méthyl, 2-(2'-méthyl, 2'-méthacrylate de propyl-1')-1,3-dithiane

5



Rdt = 32%

10 $n_D^{20} = 1,5215$
D

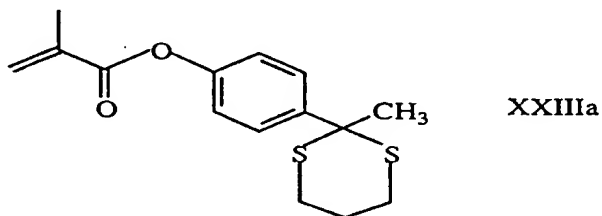
$v_D = 38,6$

Eluant de purification : 1% acétate d'éthyle/99% éther de pétrole.

15

2-méthyl, 2-(4'-méthacrylate de phényl-1')-1,3-dithiane

20



Rdt = 50%

25 $n_D^{20} = 1,5742$
D

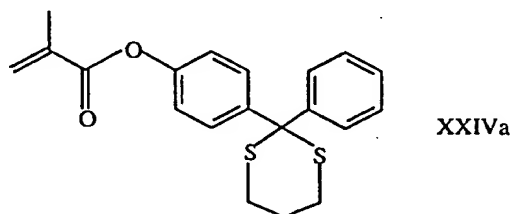
$v_D = 30,8$

Eluant de purification : 4% acétate d'éthyle/96% éther de pétrole.

30

2-phényl, 2-(4'-méthacrylate de phényl-1')-1,3'-dithiane

35



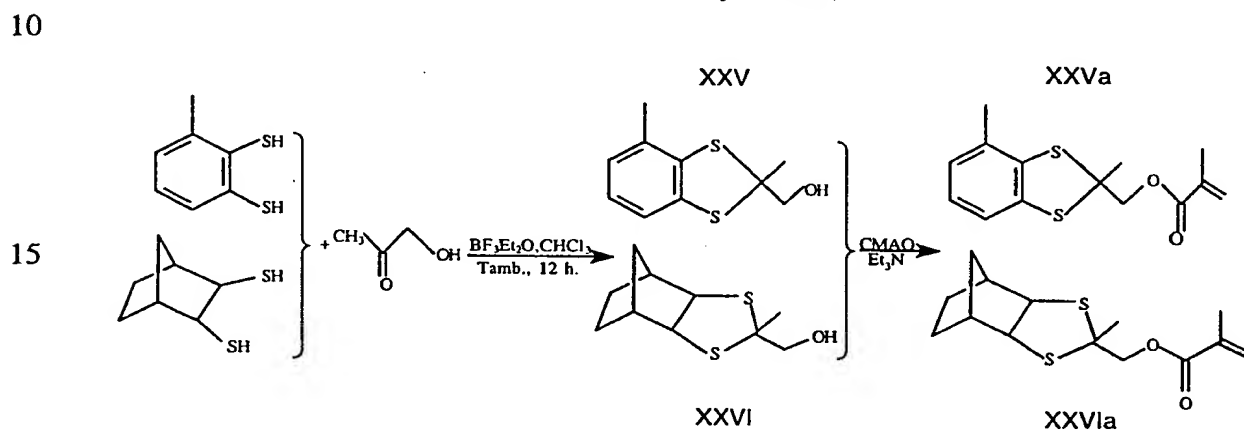
Rdt = 48%

F = 132°C

Eluant de purification : 2% acétate d'éthyle/98% éther de pétrole.

5 **VIII - Synthèses du 2-méthyl 2-méthacrylate de méthyl 5-méthyl-(1,3-benzodithiol) et du 4-méthyl 4-hydroxyméthyl 3,5-dithiotricyclo [5,2,1,0 (2,6)] décane.**

10 **Schéma de synthèse**



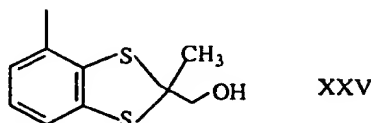
25 **VIII - 1 Synthèse des alcools**

Dans un tricol, on introduit 46,2 mmoles de dimercaptan et 46,2 mmoles d'hydroxyacétone dans 60 ml de chloroforme. Cette solution est agitée pendant 1 heure à une température de -20°C. Ensuite, on additionne lentement 46,2 mmoles de trifluorure de bore étherate et on laisse remonter à température ambiante pendant 12 heures.

Le mélange réactionnel est lavé trois fois à l'eau, puis avec une solution d'hydroxyde de potassium à 10%. La phase organique est séchée sur sulfate de sodium, filtrée, puis concentrée sous pression réduite. Les produits ainsi obtenus sont purifiés par chromatographie sur gel de silice.

2-méthyl 2-hydroxyméthyl 5-méthyl (1,3-benzodithiol)

5

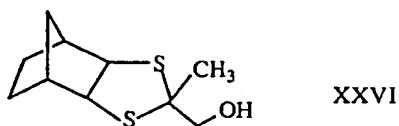


Rdt = quantitatif

Eluant de purification : 10% acétate d'éthyle/90% éther de pétrole.

4-méthyl 4-hydroxyméthyl 3,5-dithiatricyclo [5,2,1,0^(2,6)] décane

15



Rdt = 67%

VIII - 2 Synthèse d'esters méthacryliques par condensation du chlorure de méthacryloyle sur un alcool

20

Dans un tricol muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre et d'une agitation magnétique, on introduit 50 mmoles (1 éq.) d'alcool, 50 mmoles (1 éq.) de triéthylamine et 800 ppm d'EMHQ dans 30 ml de chloroforme. Le mélange réactionnel est refroidi à 0°C; puis on additionne goutte à goutte 55 mmoles (1 éq.) de chlorure de méthacryloyle en solution dans 20 ml de chloroforme, tout en maintenant la température à 0°C. Après retour à température ambiante, on laisse agiter pendant 48 heures.

25

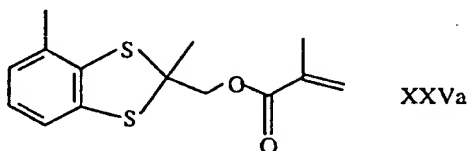
On acidifie le mélange réactionnel avec 50 ml d'une solution d'acide sulfurique 6N et on extrait à l'éther. La phase organique est lavée successivement avec une solution d'hydrogénocarbonate de sodium à 10%, puis avec une solution saturée en chlorure de sodium. La phase étherée est séchée sur sulfate de sodium, et le solvant est évaporé. Les composés méthacryliques ainsi obtenus sont purifiés par

35

chromatographie sur gel de silice.

2-méthyl 2-méthacrylate de méthyl 5-méthyl-(1,3-benzodithiol)

5



Rdt = 38%

10 $n_D^{20} = 1,5706$

D

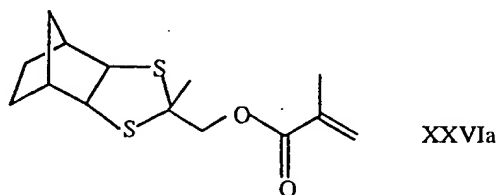
$v_D = 27,5$

Eluant de purification : 1% acétate d'éthyle/99% éther de pétrole.

15

4-méthyl 4-méthacrylate de méthyl 3,5-dithiatricyclo [5,2,1,0^(2,6)] décane

20



25

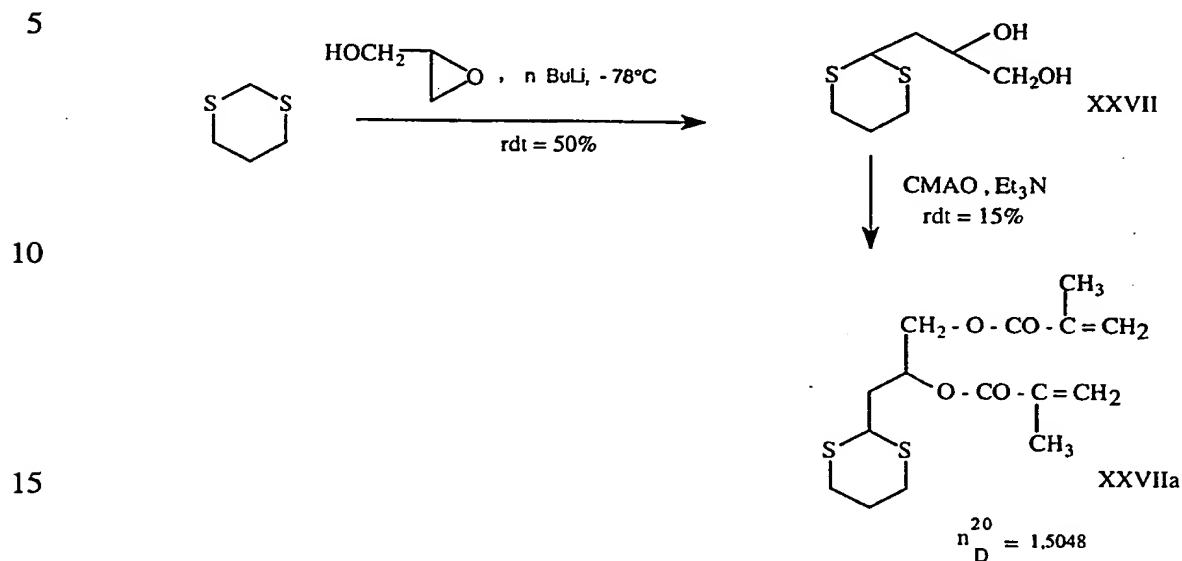
Rdt = 30%

$n_D^{20} = 1,5294$

D

$v_D = 37,6$

Eluant de purification : 1% acétate d'éthyle/99% éther de pétrole.

IX - Synthèse du 2-(2',3'-diméthacrylate de propyl-1')-1,3-dithiane**Schéma de synthèse****Mode opératoire**

20 Le mode opératoire est analogue à celui décrit précédemment en V.2 et I.6.

Les structures des monomères ont été confirmées par spectrographie RMN.

25 Les spectres RMN¹H ont été enregistrés à 250 Mhz sur un appareil BRUCKER AC 250. Les spectres RMN¹³C découplés du proton ont été enregistrés à 62,88 Mhz sur l'appareil Brucker AC 250. La technique utilisée est l'Echo de Spin par Transformée de Fourier (SEFT).

30 Le tétraméthylsilane a été utilisé comme référence interne.

Les chromatographies sur couche mince ont été effectuées sur des plaques de silice (Kieselgel 60F₂₅₄) et révélées au moyen de permanganate de potassium ou d'iode.

35 Les spectres de masse ont été réalisés sur un appareil HEWLETT-PACKARD 5971A en impact électronique (tension d'ionisation : 70

eV). Le spectromètre est couplé à un chromatographe en phase gazeuse (colonne capillaire de type WCOT Fused Silica, phase stationnaire : CP-Sil CB, longueur : 25 mètres, diamètre interne : 0,25 mm, épaisseur de film : 0,12 μm).

5 Les indices de réfraction (n_D^{20}) ont été mesurés à 20°C sur un réfractomètre d'ABBE (modèle ASTM-NFT 60194) pour la raie D du sodium (589,3 nm).

10 Les nombres d'ABBE (v_D) ont été calculés à partir des mesures d'indice de réfraction aux longueurs d'ondes suivantes : 480 nm (F' du Cadmium), 546,1 nm (E du Mercure), 589,3 nm (D du Sodium), 643,8 nm (C' du Cadmium). v_D se déduit par la formule :

$$v_D = (n_D - 1) / (n_{F'} - n_{C'})$$

Les solvants ont été distillés avant utilisation :

15 - l'éther anhydre séché sur Na_2SO_4 , distillé sur sodium et conservée sur sodium.

- le tétrahydrofur anhydre distillé sur sodium en présence de benzophénone et conservé sur sodium.

- l'acétone anhydre séchée sur CaCl_2 , distillée sur KMnO_4 , séchée sur K_2CO_3 et conservée sur tamis moléculaire 4 Ångström.

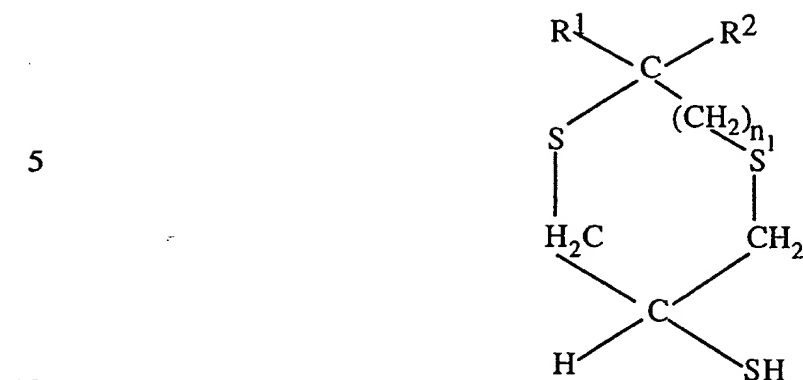
20 - le chlorure de méthylène anhydre distillé sur P_2O_5 et conservé sur tamis moléculaire 4 Ångström.

- le chlorure de méthylène et l'éther distillés sur P_2O_5 .

- le méthanol distillé sur magnésium.

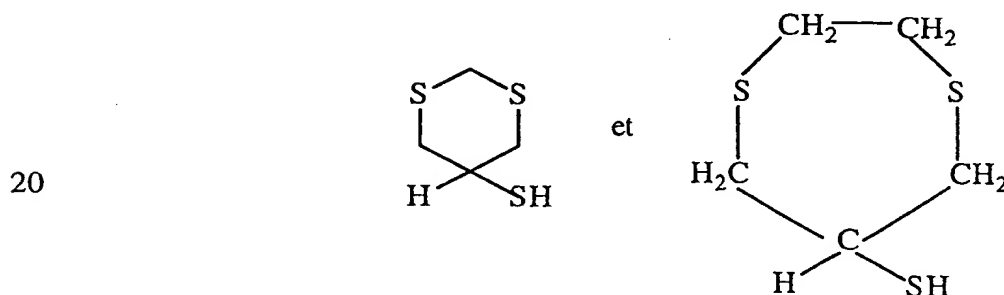
25 La présente invention concerne également des composés nouveaux utiles comme intermédiaires pour la synthèse des monomères selon l'invention.

Plus particulièrement, ces nouveaux composés utiles comme intermédiaires de synthèse sont des composés thiol répondant à la formule :



dans laquelle R^1 , R^2 et n_1 sont définis comme précédemment. De préférence, R^1 et R^2 représentent tous deux un atome d'hydrogène.

Parmi ces composés nouveaux, on peut citer les composés de formules :



25 La présente invention concerne également des compositions polymérisables comportant au moins un monomère fonctionnel de type mono(thio)(méth)acrylate ou di(méth)acrylate, de préférence mono (thio)(méth)acrylate, porteur d'un hétérocycle constitué d'atomes d'hydrogène, carbone et soufre, ayant 5 à 8 chaînons et au moins deux

30 atomes de soufre intracycliques. L'hétérocycle utile dans les compositions selon l'invention comporte de préférence 6 chaînons.

De préférence, également, l'hétérocycle du monomère utile dans les compositions polymérisables selon l'invention comporte deux atomes de soufre intracycliques en position 1-3 ou 1-4 de

l'hétérocycle.

Dans une autre réalisation recommandée des compositions polymérisables selon l'invention, l'hétérocycle de monomère est un hétérocycle à 6 chaînons, comportant trois atomes de soufre intracycliques. Egalement, les monomères de type mono(thio)(méth)acrylate particulièrement recommandés des compositions polymérisables selon la présente invention sont des monomères thio(méth)acrylates. Enfin, ces monomères ont de préférence une masse molaire comprise entre 150 et 350, et mieux entre 200 et 300.

Les monomères de type mono(thio)(méth)acrylate particulièrement recommandés dans les compositions polymérisables de la présente invention, sont les monomères décrits précédemment et représentés par la formule (A), et tout spécialement ceux pour lesquels, dans la formule (A), X représente un atome de soufre.

Les compositions polymérisables selon l'invention peuvent comprendre uniquement un monomère fonctionnel suivant l'invention ou un mélange de ceux-ci, ou encore les compositions peuvent comporter un monomère ou un mélange de monomères selon l'invention tel que décrit précédemment, avec un ou plusieurs autres monomères usuels copolymérisables avec les monomères de l'invention pour la fabrication par polymérisation de polymères transparents ayant les propriétés optiques et/ou ophtalmiques appropriées.

On peut utiliser, dans les compositions polymérisables selon l'invention, tous comonomères convenables copolymérisables avec les monomères selon l'invention.

Parmi les comonomères utilisables avec les monomères de type (thio)(méth)acrylate des compositions polymérisables selon l'invention, on peut citer les monomères vinyliques, acryliques et méthacryliques mono- ou polyfonctionnels.

Parmi les comonomères vinyliques utiles dans les compositions de la présente invention, on peut citer les alcools vinyliques et les esters vinyliques tels que l'acétate de vinyle et le butyrate de vinyle.

Les comonomères acryliques et méthacryliques peuvent être des

comonomères (méth)acrylates et d'alkyle mono- ou polyfonctionnels, mono(méth)acrylates polycycléniques ou aromatiques.

5 Parmi les (méth)acrylates d'alkyle, on peut citer le styrène, les α -alkylstyrènes comme l' α -méthylstyrène, le méthyl(méth)acrylate, l'éthyl(méth)acrylate, le butyl(méth)acrylate, l'isobutyl(méth)acrylate ou les dérivés difonctionnels tels que le butanediol diméthacrylate ou trifonctionnels tels que le triméthylolpropane triméthacrylate.

10 Parmi les comonomères mono(méth)acrylates polycycléniques, on peut citer le cyclohexyl(méth)acrylate, le méthylcyclohexyl(méth)acrylate, l'isobornyl(méth)acrylate et l'adamantyl(méth)acrylate.

On peut également citer comme comonomères les mono(méth)acrylates aromatiques tels que le phényl(méth)acrylate, le benzyl(méth)acrylate, le 1-naphtyl(méth)acrylate, le fluorophényl(méth)acrylate, le chlorophényl(méth)acrylate, le bromophényl(méth)acrylate, le tribromophényl(méth)acrylate, le méthoxyphényl(méth)acrylate, le cyanophényl(méth)acrylate, le biphenyl(méth)acrylate, le bromobenzyl(méth)acrylate, le tribromobenzyl(méth)acrylate, le bromobenzyléthoxy(méth)acrylate, le tribromobenzyléthoxy(méth)acrylate et le phénoxyéthyl(méth)acrylate.

20 Parmi les comonomères utilisables dans les compositions selon l'invention, on peut encore citer les allylcarbonates de polyols liquides aliphatiques ou aromatiques, linéaires ou ramifiés tels que les glycols aliphatiques de bis-allylcarbonate ou les alkylène bis(allylcarbonate).
25 Parmi les polyols(allylcarbonate) qui peuvent être utilisés pour préparer les polymères transparents utilisables conformément à l'invention, on peut citer l'éthylèneglycol bis(allylcarbonate), le diéthylèneglycol bis(2-méthallylcarbonate), le diéthylèneglycol bis(allylcarbonate), l'éthylèneglycol bis(2-chloroallylcarbonate), le triéthylèneglycol bis(allylcarbonate), le 1,3-propanediol bis(allylcarbonate), le propylèneglycol bis(2-éthylallylcarbonate), le 1,3-butanediol bis(allylcarbonate), le 1,4-butanediol bis(2-bromoallylcarbonate), le dipropylèneglycol bis(allylcarbonate), le triméthylèneglycol bis(2-éthylallylcarbonate), le pentaméthylèneglycol bis(allylcarbonate), l'isopropylène bisphénol bis(allylcarbonate).

Les comonomères utilisables dans les compositions selon l'invention comprennent également les esters de cellulose tels que l'acétate de cellulose, le propionate de cellulose et le butyrate de cellulose.

5 Des comonomères utilisables sont encore des monomères du type polyalkylèneglycoldi(méth)acrylate, ou des dérivés aromatiques di(méth)acrylate tels que le 2,2bis-4-méthacryloyloxypolyethoxyphénylpropane.

10 Les comonomères utiles dans la présente invention comprennent aussi des composés soufrés autres que ceux de formule (A). Il peut s'agir de mono ou poly(méth)acrylates porteurs d'un ou plusieurs atomes de soufre ou bien de monothio(méth)acrylates ou de polythio(méth)acrylates, par exemple tels que ceux décrits dans la demande de brevet EP-273710. Parmi les polythio(méth)acrylates, on
15 peut citer le bis-2 méthacryloylthioéthylsulfure et le 4,4'bis-méthacryloylthiophénylsulfure.

Pour une description complémentaire des comonomères utilisables dans les compositions selon l'invention, on pourra se référer au brevet français n° 2 699 541.

20 La polymérisation des compositions polymérisables selon l'invention peut s'effectuer par tout procédé de polymérisation connu. Le procédé de polymérisation convenant particulièrement dans la présente invention est la polymérisation photochimique. Un procédé de polymérisation recommandé est la polymérisation photochimique par
25 le rayonnement ultraviolet et de préférence un rayonnement UV-A. Les conditions de polymérisation dépendent bien évidemment des monomères utilisés dans les compositions.

De tels procédés de polymérisation sont décrits, entre autres, dans le brevet FR-A-2 699 541.

30 Ainsi, les compositions polymérisables selon l'invention renferment également généralement des initiateurs de polymérisation, de préférence des photoinitiateurs, dans des proportions de 0,001 à 5% en poids par rapport au poids total de la composition, et de préférence, encore, de 0,01 à 1%.

35 Les photoinitiateurs utilisables dans les compositions

polymérisables selon l'invention sont, notamment, l'oxyde de 2,4,6-triméthyl benzoyl diphénylphosphine, la 1-hydroxycyclohexyl phényl-cétone, la 2,2-diméthoxy-1,2-diphényl éthane 1-one, et les alkyl-benzoïne éthers.

5 Les photoinitiateurs recommandés sont la 1-hydroxycyclohexyl phényl cétone et l'oxyde de 2,4,6-triméthyl benzoyl diphényl-phosphine.

Les compositions polymérisables selon l'invention peuvent également renfermer des additifs classiquement utilisés dans des compositions polymérisables destinées au moulage d'articles d'optique et ophtalmiques, en particulier des lentilles de contact, dans des proportions classiques, à savoir des inhibiteurs, des colorants, des absorbeurs UV, des parfums, des déodorants, des agents anti-oxydants et des agents anti-jaune.

15 La présente invention concerne également des compositions polymères transparentes obtenues par polymérisation et en particulier par photopolymérisation, des compositions polymérisables décrites précédemment.

La polymérisation s'effectue de manière connue en utilisant un mélange initial contenant les divers monomères de la composition polymérisable et les éventuels adjuvants, la réaction de polymérisation étant catalysable en utilisant des catalyseurs tels que du peroxyde de benzoyle, du peroxydicarbonate de cyclohexyle, du peroxydicarbonate de diisopropyle ou le 2,2'-azo-bis-butyronitrile.

25 De préférence, la polymérisation est une photopolymérisation et dans ce cas, les compositions polymérisables selon l'invention contiennent généralement des photoinitiateurs comme indiqué précédemment.

De préférence encore, cette photopolymérisation est une photopolymérisation par irradiation à la lumière ultra-violette.

30 L'invention concerne également des articles d'optique et ophtalmiques fabriqués à partir des compositions polymère transparentes selon l'invention, et en particulier des lentilles de contact.

35 Les compositions polymérisables selon l'invention peuvent

conduire à l'obtention de polymères thermoplastiques. Dans ce cas, les compositions polymérisables conviennent particulièrement bien à l'obtention d'articles d'optique et ophtalmiques par moulage par injection (c'est-à-dire par compression dans un moule de la composition polymérisable portée à une température supérieure à sa température de transition vitreuse ou à point de fusion).

Toutefois, les compositions selon l'invention peuvent être utilisées pour l'obtention d'articles d'optique et ophtalmiques par tous procédés de moulage classiques.

En particulier, on peut obtenir des lentilles sous la forme définitive par coulée des compositions polymérisables entre deux moules présentant la géométrie de surface requise, puis polymérisation. On obtient alors une lentille dont les deux faces se trouvent dans leur état final. On peut également fabriquer des lentilles semi-finies comportant après moulage une seule face à sa géométrie finale, la deuxième face pouvant être alors surfacée à la demande.

EXEMPLE DE REALISATION D'UN POLYMERE TRANSPARENT SELON LA PRESENTE INVENTION.

Le monomère est préparé à l'abri de la lumière ultra-violette.

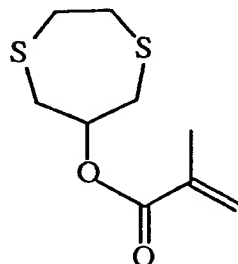
Un initiateur est additionné au monomère à raison de 0,1% en poids. Cette solution est ensuite injectée dans le moule de polymérisation.

Puis la polymérisation est effectuée par irradiation ultra-violette.

Le suivi cinétique de polymérisation est réalisé grâce à un spectromètre proche infrarouge qui permet d'observer la disparition de la bande C=C de l'acrylique à 6200 cm^{-1} pour les esters méthacryliques et environ 6140 cm^{-1} pour les thioesters méthacryliques.

L'homopolymérisation de l'ester méthacrylique du 1,4-dithiacycloheptane a pu être réalisée dans de bonnes conditions et les caractéristiques du monomère et du polymère sont indiquées ci-dessous.

MONOMERE : ester méthacrylique du 1,4-dithiacycloheptane.



Propriétés : $n_D^{20} = 1,5447$
 n^b d'ABBE = 39,5
couleur transparente liquide
stabilisée au bis-ditertiobutyl
hydroxy toluène

Homopolymérisation en présence de 0,1% d'initiateur.
Suivi cinétique par proche infra-rouge.

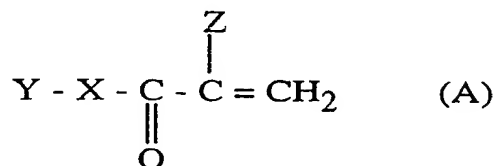
POLYMERE

Propriétés : $n_D^{20} = 1,5892$
 n^b d'ABBE = 43,5
couleur jaune et cassant
 $d = 1,24$

REVENDICATIONS

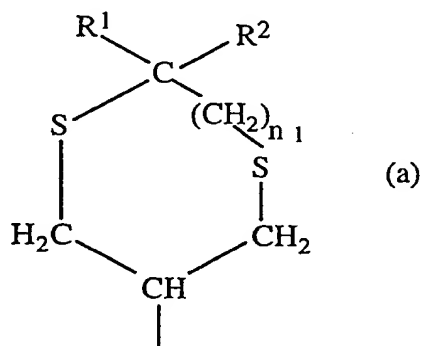
1. Composé monomère, caractérisé en ce qu'il répond à la formule :

5



10 dans laquelle Z représente H ou CH₃ et X représente O ou S, et
- lorsque X représente S, Y est un radical de formule :

15

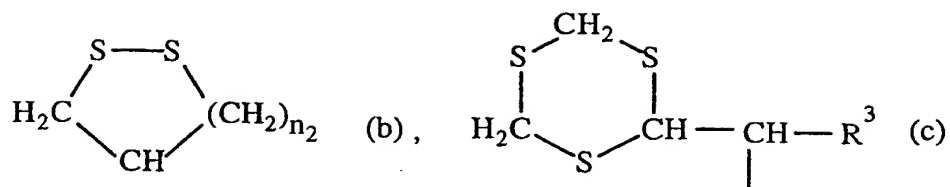


20

où R¹ et R² sont choisis parmi H, les radicaux alkyle, de préférence les radicaux alkyle en C₁C₄, et mieux le radical CH₃, ou encore R¹ et R² forment conjointement un radical-(CH₂)₅, et n₁ est un entier de 0 à 2 inclus, et

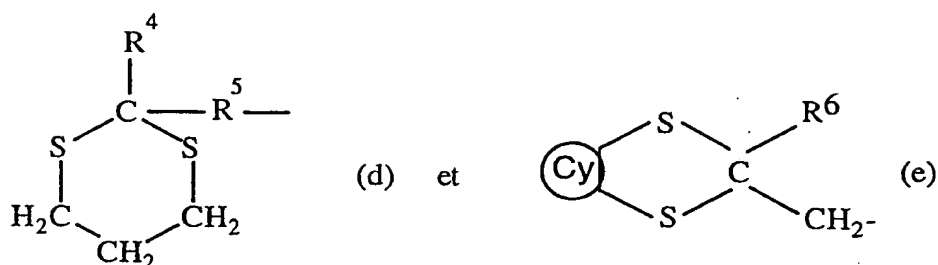
25

- lorsque X représente O, Y est le radical (a) défini ci-dessus ou un radical choisi parmi les radicaux de formules :



5

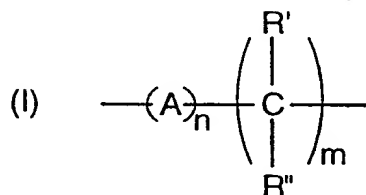
10



15

dans lesquelles n_2 est un entier égal à 1 ou 2, R^3 représente H ou un groupe alkyle, de préférence un groupe alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$, et mieux un groupe méthyle, R^4 représente H, un groupe alkyle, un groupe aryle; le groupe alkyle étant de préférence un groupe alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$, et mieux un groupe méthyle ou éthyle et le groupe aryle étant de préférence un groupe aryle en $\text{C}_6\text{-C}_{12}$, et mieux un groupe phényle, et R^5 est un radical divalent choisi parmi les groupements de formules suivantes :

20



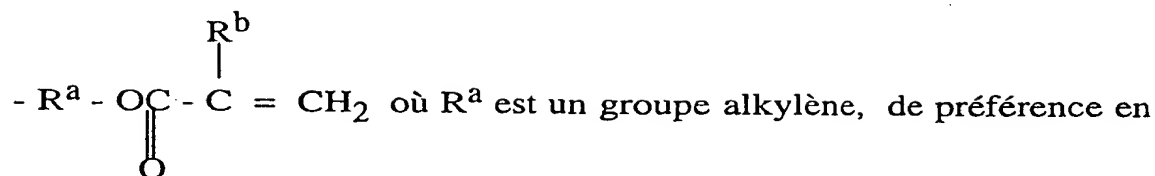
25

dans laquelle :

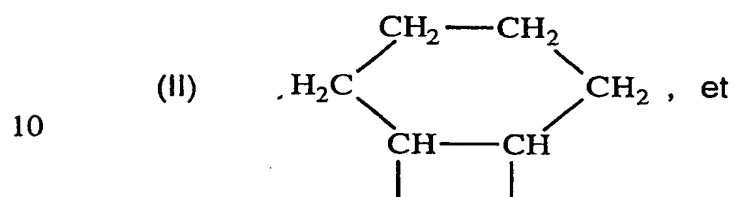
30

A désigne un groupe aryle, préférentiellement en $\text{C}_6\text{-C}_{12}$, et mieux un groupe phényle ou un groupe alkyle préférentiellement en $\text{C}_1\text{-C}_6$.

R' , R'' désignent indépendamment l'un de l'autre H, un groupe alkyle, préférentiellement un groupe alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_6$, aryle, préférentiellement phényle, ou l'un de R' , R'' peut être un groupe



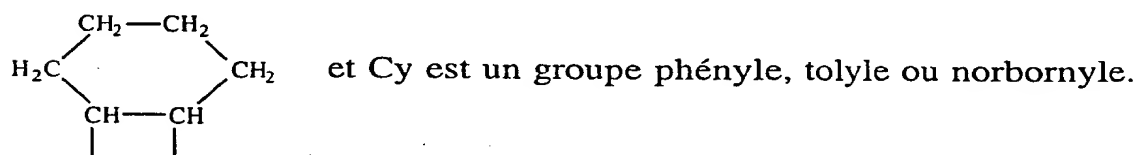
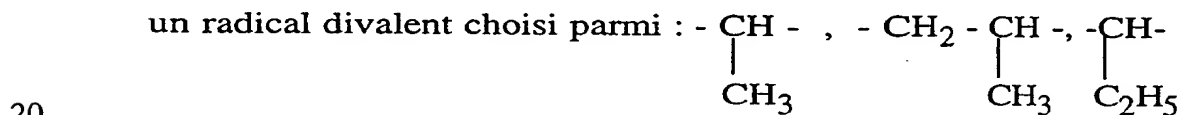
5 $\text{C}_1\text{-C}_6$, en particulier un groupe $-\text{CH}_2-$, et R^b est H ou CH_3 ,
n prend les valeurs 0 ou 1 et $0 \leq m$ (entier ≤ 4), et



R_6 désigne H ou un groupe méthyle, et

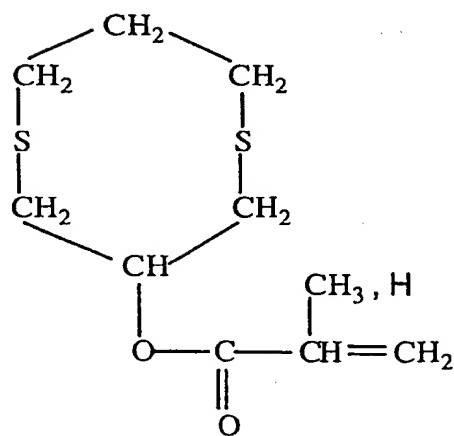
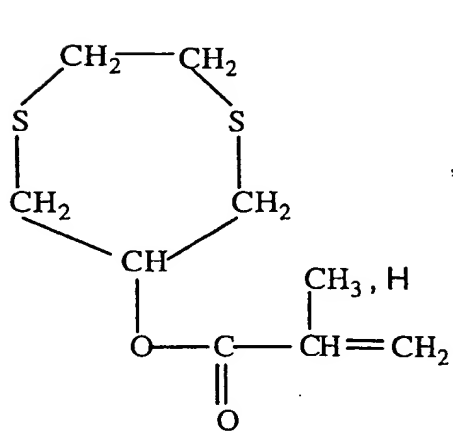
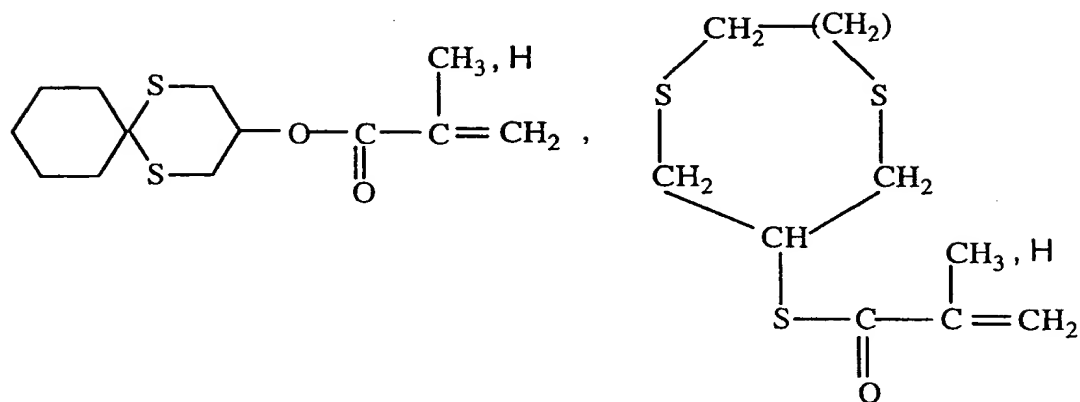
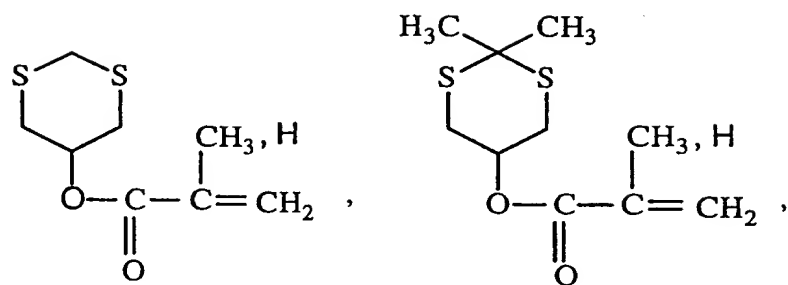
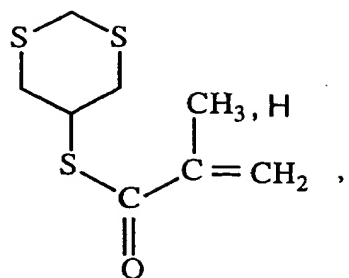
15 Cy désigne un noyau aryle substitué ou non, de préférence un noyau phényle, tolyle ou norbornyle.

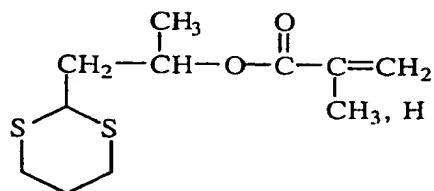
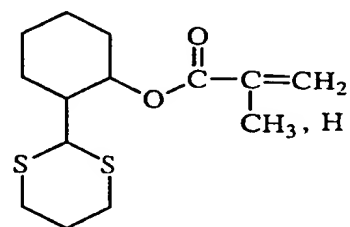
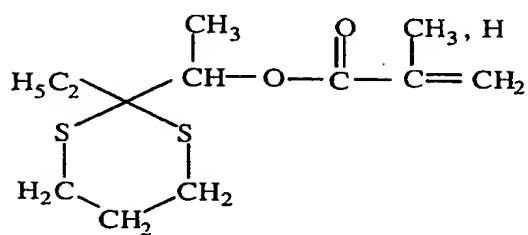
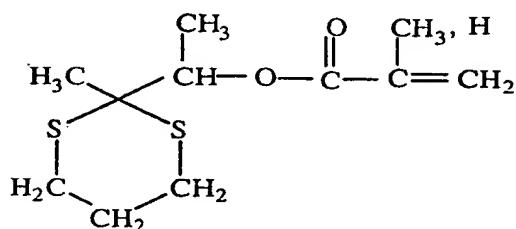
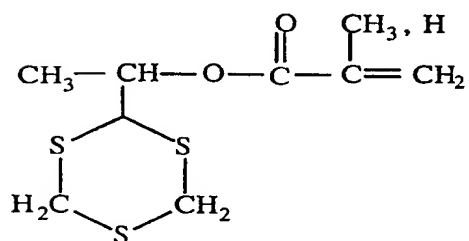
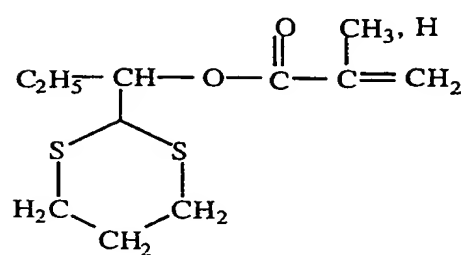
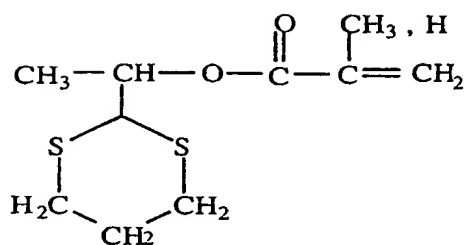
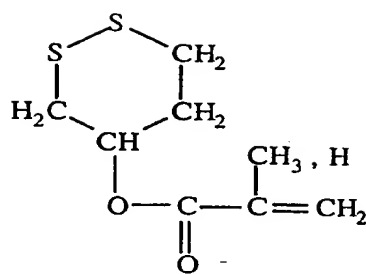
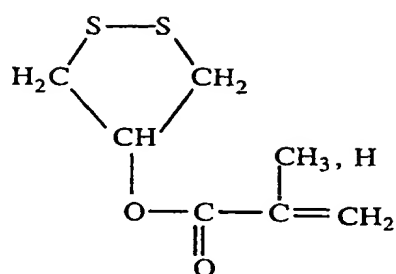
2. Composé monomère monofonctionnel de type mono(thio) (méth)acrylate, selon la revendication 1, caractérisé en ce que R^5 est un radical divalent choisi parmi :

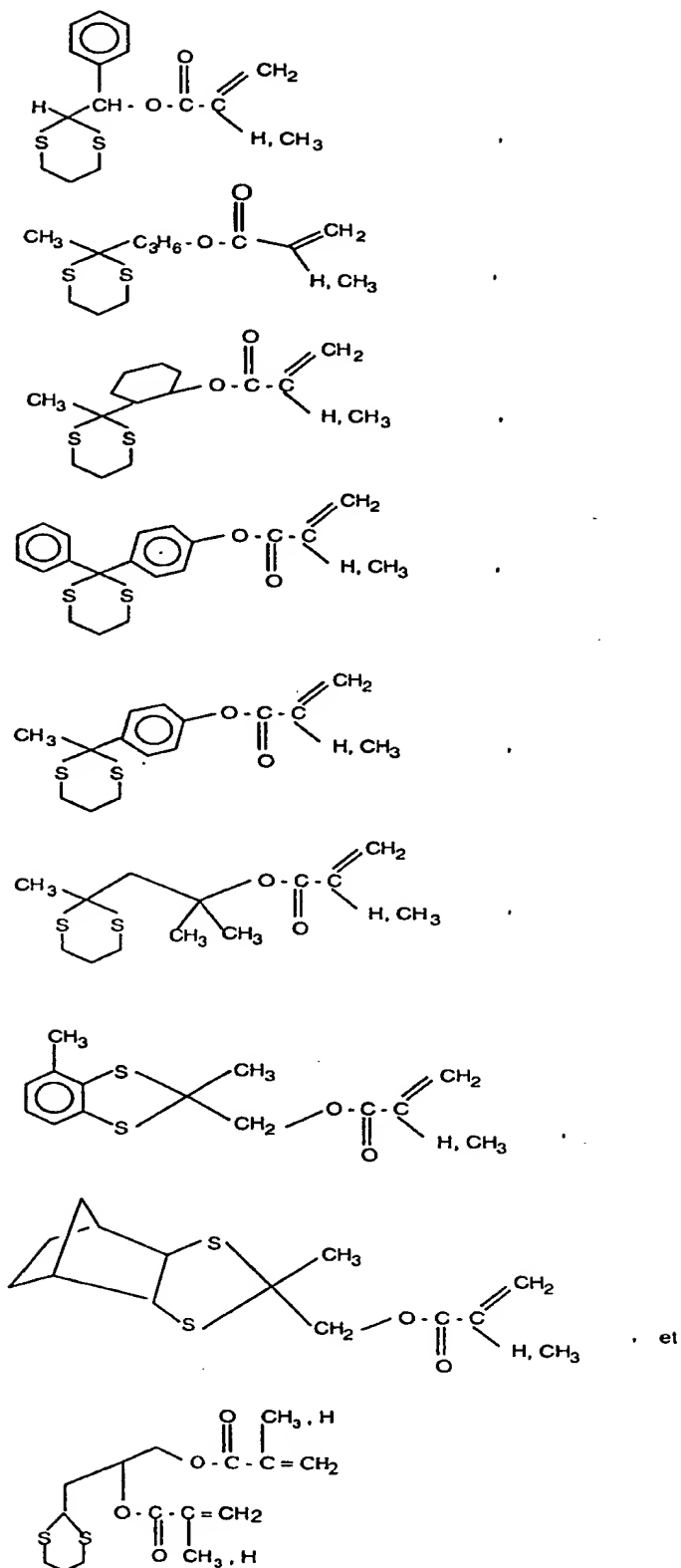


25

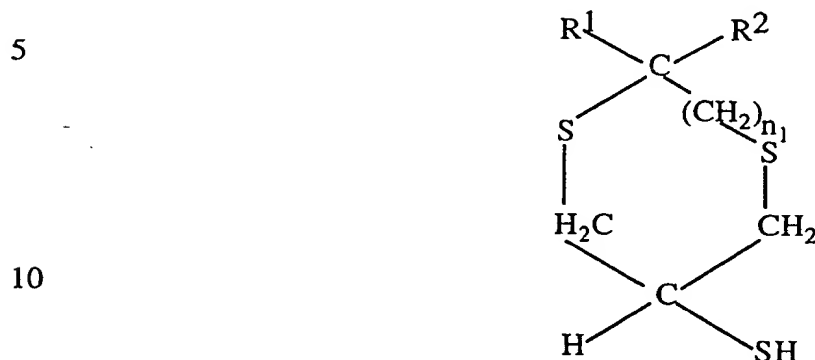
3. Composé monomère selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il est choisi parmi les composés de formules :





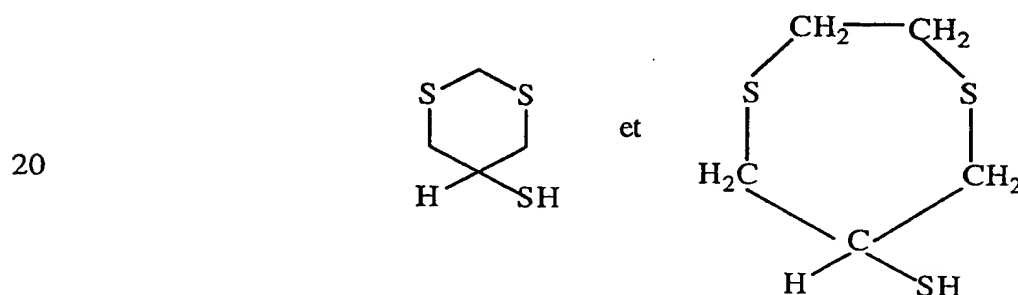


4. Composés nouveaux, utiles comme intermédiaires pour la synthèse des composés monomères selon la revendication 1, caractérisés en ce qu'ils répondent à la formule :



où R^1 , R^2 et n_1 sont définis comme dans la revendication 1.

5. Composés nouveaux selon la revendication 3, caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés de formules :



6. Composition polymérisable, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un monomère de type mono(thio)(méth)acrylate ou di(méth)acrylate porteur d'un hétérocycle constitué d'atomes de C, H et S ayant 5 à 8 chaînons et comportant 2 ou 3 atomes de soufre intracycliques, l'hétérocycle étant éventuellement condensé avec un cycle aromatique ou polycyclanique en C_5 - C_8 , substitué ou non, de préférence un cycle en C_6 - C_7 .

7. Composition polymérisable selon la revendication 6, caractérisée en ce que l'hétérocycle a 6 chaînons.

8. Composition polymérisable selon la revendication 6 ou 7, caractérisée en ce que le monomère a une masse molaire comprise entre 150 et 400, de préférence entre 150 et 350, mieux entre 200 et

300.

5 9. Composition polymérisable selon l'une quelconque des revendications 6 à 8, caractérisée en ce que l'hétérocycle comporte deux atomes de soufre intracycliques en position 1-3 ou 1-4 de l'hétérocycle.

10 10. Composition polymérisable selon l'une quelconque des revendications 6 à 8, caractérisée en ce que l'hétérocycle comporte trois atomes de soufre intracycliques.

11. Composition polymérisable selon l'une quelconque des revendications 6 à 9, caractérisée en ce que le monomère est de type thio(méth)acrylate.

12. Composition polymérisable, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un monomère selon la revendication 1, 2 ou 3.

15 13. Composition polymérisable selon l'une quelconque des revendications 6 à 12, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre un ou plusieurs comonomères différents des monomères de formule (A).

20 14. Composition polymérisable selon la revendication 13, caractérisée en ce que le ou les comonomères sont choisis parmi les monomères vinyliques, acryliques, méthacryliques et les allyl-carbonates de polyols liquides aliphatiques ou aromatiques, linéaires ou ramifiés.

25 15. Composition polymérisable selon l'une quelconque des revendications 6 à 14, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre un initiateur de polymérisation.

16. Composition polymérisable selon la revendication 15, caractérisée en ce que l'initiateur de polymérisation est un initiateur de photopolymérisation.

30 17. Composition polymérisable selon la revendication 16, caractérisée en ce que le photoinitiateur est choisi parmi l'oxyde de 2,4,6-triméthyl benzoyl diphenyl phosphine, la 1-hydroxycyclohexyl phényl cétone, la 2,2-diméthoxy-1,2-diphényl éthane-1-one, les alkyl benzoïne éthers et leurs mélanges.

35 18. Composition polymère transparente résultant de la polymérisation de l'une quelconque des compositions polymérisables, selon les revendications 6 à 17.

19. Composition polymère transparente résultant de la photopolymérisation de la composition polymérisable, selon la revendication 16 ou 17.

5 20. Article d'optique ou ophtalmique obtenu par moulage et polymérisation d'une composition, selon l'une quelconque des revendications 6 à 17.

21. Article ophtalmique selon la revendication 20, caractérisé en ce que l'article est une lentille ophtalmique.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 98/00254

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C07D339/00 C07D337/02 C07D337/16 C07D339/04 C07D339/08
C07D341/00 C07D339/06 C08F220/38 G02B1/04

According to International Patent Classification(IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C07D C08F G02B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 728 572 A (ESSILOR INTERNATIONAL) 28 August 1996 see the whole document ---	1-21
A	EP 0 435 305 A (HOYA CORPORATION) 3 July 1991 see the whole document -----	1-21

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 May 1998

Date of mailing of the international search report

05/06/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Luyten, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 98/00254

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 728572 A	28-08-1996	FR 2731081 A JP 8244130 A	30-08-1996 24-09-1996
EP 435305 A	03-07-1991	DE 3943275 A DE 59003469 D DK 435305 T ES 2048952 T	04-07-1991 16-12-1993 07-03-1994 01-04-1994

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dema nternationale No

PCT/FR 98/00254

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 6 C07D339/00 C07D337/02 C07D337/16 C07D339/04 C07D339/08 C07D341/00 C07D339/06 C08F220/38 G02B1/04		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 6 C07D C08F G02B		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 728 572 A (ESSILOR INTERNATIONAL) 28 août 1996 voir le document en entier ---	1-21
A	EP 0 435 305 A (HOYA CORPORATION) 3 juillet 1991 voir le document en entier -----	1-21
<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 28 mai 1998		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 05/06/1998
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040; Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Luyten, H

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 98/00254

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 728572 A	28-08-1996	FR 2731081 A	30-08-1996
		JP 8244130 A	24-09-1996
EP 435305 A	03-07-1991	DE 3943275 A	04-07-1991
		DE 59003469 D	16-12-1993
		DK 435305 T	07-03-1994
		ES 2048952 T	01-04-1994